

**PRÄPARATIVE UND SPEKTROSKOPISCHE
UNTERSUCHUNGEN AN
N-FUNKTIONELLEN AMINOBORANEN**

Wolfgang Storch

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PRÄPARATIVE UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN N-FUNKTIONELLEN AMINOBORANEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Wolfgang Storch
aus
Detmold

1974



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Nöth
2. Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1974

Almut
meinen Kindern und
meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1970 bis Oktober 1973 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die mir gewährte Unterstützung herzlich danken. Sein großes Interesse, die ständige Bereitschaft zu kritischer Diskussion und viele Anregungen führten mich zu dieser Arbeit und ihren Ergebnissen

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A.	<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u> 1
A.I.	Einleitung 1
A.II.	Aufgabenstellung 2
B.	<u>Beschreibung der Ergebnisse</u> 5
B.I.	<u>(Silylamino)borane</u> 5
B.I.1	Einleitung 5
B.I.2	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse 5
2.1	Der Aufbau der (Silylamino)borane 5
2.2	Darstellung von (Silylamino)boranen mit B-N-Si-, B-NSi ₂ - und N ₂ B-N-Si-Gerüst 6
2.3	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 8
2.3.1	¹¹ B- und ¹⁴ N-NMR-Spektren 8
2.3.2	¹ H-NMR-Spektren 11
B.II.	<u>Diborylamine</u> 12
B.II.1	Einleitung 12
B.II.2	Darstellung und Eigenschaften von Bis- (diphenylboryl)-aminen und N-Diphenylboryl- dialkylborylaminen 14
2.1	Darstellung und Eigenschaften von B-phenyl- substituierten Diborylaminen 14
2.1.1	"Symmetrische" Vertreter 14
2.1.2	"Asymmetrische" Diborylamine 17
2.2	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen 23
B.II.3	Darstellung und Eigenschaften von Bis- (borolanyl)-, Borolanyl(boryl)-, Bis(diaza- borolidinyl)- und Diazaborolidinyl(boryl)- aminen 27
3.1	Bis(borolanyl)- und Borolanyl(boryl)amine (B:N-Verhältnis 2:1) 27
3.2	Symmetrische und asymmetrische Pseudo- diborylamine (B:N-Verhältnis 1) 28
3.3	Zur Stabilität von symmetrischen und asymme- trischen Diborylaminen 29

3.4	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	30
3.5	Massenspektrometrische Untersuchungen	34
B.III.	<u>Bor-Stickstoff-Ketten mit Bor- und Stick-</u> <u>stoff der Koordinationszahl 3</u>	36
B.III.1	Einleitung	36
B.III.2	Beschreibung der Ergebnisse	37
2.1	Aufbau von BN-Ketten	37
2.2	BN-Ketten als Derivate des Bis[N-(tri- methylsilyl)methylamino]methylborans	38
2.3	BN-Ketten als Derivate des 1,3-Bis(tri- methylsilyl)-2-methyl-1,3,2-diazaborolidins	39
2.4	BN-Ketten als Derivate des Tris[N-(tri- methylsilyl)methylamino]borans	41
2.5	Zersetzung von Aminoboran-Ketten	42
2.5.1	Die Pyrolyse von BN-Ketten mit B_2N_2 - und B_3N_2 -Gerüst	42
2.5.2	Zur Frage der Bildungstendenz von Diaza- diboretidinen	45
2.6	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	48
2.6.1	^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektren	48
2.6.2	1H -NMR-Spektren	54
2.7	Massenspektrometrische Untersuchungen	58
B.IV.	<u>(Phosphinoamino)-, (Phosphinylamino)-,</u> <u>(Thiophosphinylamino)- und (Phosphoryl-</u> <u>amino)silane</u>	70
B.IV. 1	Einleitung	70
2	Beschreibung der Ergebnisse	70
2.1	Der Aufbau des P-N-Si-Gerüsts	70
2.2	(Phosphinoamino)silane	71
2.3	(Thiophosphinylamino)silane	72
2.4	(Thiophosphorylamino)silane	75
2.5	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	76
2.5.1	Protonenspektren	76
2.5.2	^{31}P - und ^{14}N -NMR-Spektren	82

III

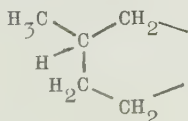
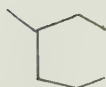
B.V.	<u>(Phosphinoamino)borane</u>	84
B.V.1	Einleitung	84
B.V.2	Beschreibung der Ergebnisse	85
2.1	Der Aufbau des P-N-B-Gerüsts	85
2.2	(Phosphinoamino)borane aus (Silylamino)- boranen	86
2.3	(Phosphinoamino)borane aus (Phosphino- amino)silanen	89
2.4	Zum Mechanismus der Si-N-Spaltung von (Phosphinoamino)silanen mit Halogenboranen	97
2.5	(Phosphinoamino)borane aus Aminophosphanen	105
2.6	(Phosphinoamino)borane aus (Thiophos- phinylamino)boranen	106
2.7	(Phosphinoamino)borane aus Diphosphazanen	107
2.8	Pyrolyse von (Phosphinoamino)boranen	108
2.9	Kernresonanzspektroskopische Unter- suchungen	112
2.9.1	^{11}B -, ^{31}P - und ^{14}N -Spektren	112
2.9.2	^1H -NMR-Spektren	117
2.9.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen an [Silylamino]phosphin]boranen	122
2.10	Massenspektrometrische Untersuchungen ...	125
B.VI.	<u>(Thiophosphinylamino)- und (Thiophos- phorylamino)borane</u>	133
B.VI.1	Einleitung	133
B.VI.2	Beschreibung der Ergebnisse	133
2.1	Der Aufbau des S=P-N-B-Gerüsts	133
2.2	(Thiophosphinylamino)borane aus (Silyl- amino)boranen	134
2.3	(Thiophosphinylamino)- und (Thiophos- phorylamino)borane aus Thiophosphinyl- amino)- bzw. (Thiophosphorylamino)silanen	136
2.4	(Thiophosphinylamino)- und (Thiophos- phorylamino)borane aus Lithiumthiophos- phinyl- bzw.-thiophosphorylamiden	143

2.5	(Thiophosphinylamino)borane aus (Phosphinoamino)boranen	144
2.6	(Thiophosphinylamino)borane aus Amino- und Bisaminophosphinsulfiden	145
2.7	Pyrolyse einiger (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)borane	146
2.8	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	148
2.8.1	^{11}B -, ^{31}P - und ^{14}N -NMR-Spektren	148
2.8.2	^1H -NMR-Spektren	157
2.9	Infrarot-Spektren	161
B.VII.	<u>(Phosphorylamino)borane</u>	164
B.VII. 1	Einleitung	164
B.VII. 2	Beschreibung der Ergebnisse	164
2.1	Der Aufbau des $\text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{B}$ -Gerüsts	164
2.2	(Phosphorylamino)borane aus (Phosphorylamino)silanen	164
2.3	(Phosphorylamino)borane aus Lithiumaminophosphinoxiden	166
2.4	(Phosphorylamino)borane aus Phosphorylaminen	167
2.5	Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	168
B.VIII.	<u>Über den Zusammenhang zwischen vicinaler bzw. weitreichender Spin,Spin-Kopplung und den Bindungsverhältnissen in Phosphor-Stickstoff-Verbindungen</u>	178
C.	<u>Beschreibung der Versuche</u>	184
C.1	NMR-Messungen	184
C.2	Analysen	184
C.3.1	(Silylamino)borane (B.I.3)	185
3.2	Diborylamine (B.II.2 und B.II.3)	190
3.3	Bor-Stickstoff-Ketten (B.III.3)	205
3.4	Verbindungen mit $\text{P}-\text{N}-\text{Si}$ -Gerüst (B.IV.3) ..	214
3.5	(Phosphinoamino)borane (B.V.3)	223

C.3.6	(Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphoryl- amino)borane	239
3.7.	(Phosphorylamino)borane (B.VII.3)	254
	<u>Dank</u>	258
D.	<u>Anhang</u>	259
D.1	<u>Aktivierungsenergien für die Rotation um die BN-Bindungsachse einiger funktioneller Aminoborane</u>	259
E.	<u>Zusammenfassung</u>	261
F.	<u>Literaturverzeichnis</u>	266

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
δ	chemische Verschiebung
Δ	Differenz chemischer Verschiebungen
$n_{J_{AX}}$	Kopplungskonstante, n = Anzahl der Bindungen
IR	Infrarot
a	schwach
m	mittel
st	stark
sst	sehr stark
sh	Schulter
Ber.	berechnete Prozentwerte
Gef.	gefundene Prozentwerte
Fp.	Schmelzpunkt (Fließpunkt)
Sdp.	Siedepunkt
Zers.	Zersetzung
EN	Elektronegativität



A.I. Einleitung

In Aminoborane ist das Bor- sowie das Stickstoffatom trigonal-planar von seinen Substituenten umgeben. Bei sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms wird die Ausbildung einer $(pp)\pi$ -Bindung zusätzlich zur $(sp^2sp^2)\sigma$ -Bindung durch Überlappung des doppelt besetzten $2p_z$ -Orbitals des Stickstoffs mit dem vakanten $2p_z$ -Orbital des Bors senkrecht zur Molekülebene diskutiert. Gewöhnlich beschreibt man diesen Bindungszustand mit dem Orbitalmodell (Abb.1) bzw. dem qualitativen MO-Schema (Abb.2). IR-³⁾⁴⁾, Röntgenstrukturuntersuchungen⁵⁾⁶⁾, Dipolmessungen⁷⁾ und unerwartet hohe Rotationsbarrieren⁸⁾ $>B\equiv N$ belegen für Aminoborane eine BN-Bindungsordnung > 1 .

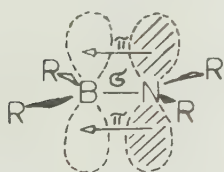


Abb.1

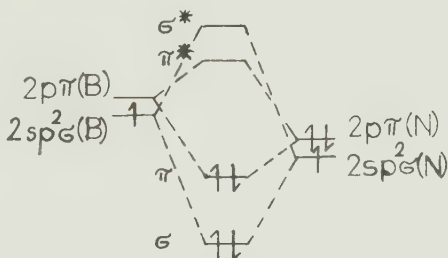


Abb.2

Die Ergebnisse geben Hinweise zugunsten der formalen Analogie¹⁾ von Aminoborane und Alkenen, denn die BN-Bindung ist isoelektronisch und isostrukturell mit der CC-Doppelbindung. Im Gegensatz zur C=C-Bindung, die unter der Voraussetzung gleicher Substituenten R keine Polarität aufweist (Abb.3), ist die BN-Bindung in Aminoborane wegen der Elektronegativitäts-

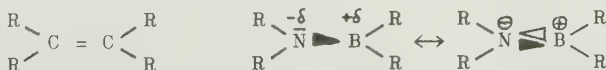


Abb. 3

unterschiede von B- und N-Atom einerseits (N:3,07, B:2,01; nach PAULING ⁹⁾), der verschiedenen Anzahl von Valenzelektronen der beiden Bindungspartner andererseits polar. Die Polarität der BN-Bindung wird vermindert durch die ihr entgegengesetzt gerichtete Polarität der BN- π -Bindung. Dipol- und PE-spektroskopische Untersuchungen bestätigen dieses Modell ¹⁰⁾.

A.II. Aufgabenstellung

Die bisher vorliegenden Untersuchungen an Aminoboranen

$X_{3-n}B(NR_2)_n$ konzentrierten sich in letzter Zeit u.a.

a) auf die Ermittlung der B-N-Bindungsordnung, b) auf die Höhe der Rotationsbarriere $>B\overset{\curvearrowright}{\underset{\curvearrowleft}{N}}<$ und in diesem Zusammenhang auf die Isolierung von cis-trans-Isomeren und c) auf Assoziations- und Substituenten-Austauschgleichgewichte ²⁾⁸⁾¹²⁾

Im Vordergrund stand dabei die Beeinflussung dieser Eigenschaften durch die Substituenten X (z.B: H, F, Cl, OR, SR, NR_2 , PR_2 , Alkyl, Aryl), wobei sich die Abwandlung von R auf H, Alkyl und Aryl beschränkte. Erst in jüngster Zeit finden N-funktionelle Aminoborane des Typs R_2BNRY verstärktes Interesse. Hierzu zählen die (Silylamino)-¹³⁾, (Stannylamino)-¹⁵⁾, (Sulfonylamino)-¹⁶⁾¹⁷⁾, (Difluorophosphorylamino)-¹⁸⁾, Hydrazino-¹⁹⁾ und (Hydroxylamino)borane¹³⁾ und Diborylamine²⁰⁾. Neben präparativen Aspekten eröffnen diese Verbindungen die Möglichkeit zu weiteren Einblicken in die Natur der B-N-Bindung, denn durch geeignete Wahl von X und R bzw. Y sollte diese Bindung gestärkt oder geschwächt werden. Ein Beispiel hierfür ist $Cl_2BN-(SiCl_3)_2$ ²¹⁾²²⁾, ein Aminoboran mit der bisher schwächsten B-N-Bindung²³⁾.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Untersuchung von N-funktionellen Aminoboranen mit $Y = BR_2, SiR_3, PR_2, P(S)R_2$ und $P(O)R_2$, Substituenten, die in der Lage sein könnten, durch -I- bzw. -M-Effekte die BN-Bindung zu beeinflussen. Im Zusammenhang damit galt es symmetrisch und asymmetrisch substituierte Diborylamine des Typs $(R_2B)_2NR'$ bzw. $R_2B-NR'-BR''_2$ darzustellen und ihr Verhalten bei der Thermolyse im Zusammenhang

mit der Frage nach der (kinetischen) Stabilität von B-N-Kettenverbindungen mit einem B:N-Verhältnis ≥ 1 zu untersuchen. Da sich (Silylamino)borane der Zusammensetzung $R_2B-NR'-Si(CH_3)_5$ ²⁴⁾ zur Darstellung der oben genannten Verbindungen eignen, werden einige neue Vertreter dieser Reihe beschrieben.

In Analogie zur R_2B -Gruppe sollte auch der Phosphor in der Gruppierung PR_2 , $P(O)R_2$, $P(S)R_2$ wegen seiner Elektronenpaar-Akzeptoreigenschaften (d-Bahnfunktionen!) sowie seines geringen -I-Effekts im trivalenten Zustand²⁵⁾ die BN-Bindung in nicht unmittelbar vorhersehbarer Weise beeinflussen. Mit $Y = PR_2''$ käme man zu der noch unbekannten Verbindungsklasse der (Phosphinoamino)borane, die sich chemisch wie "nicht-klassische" 1,3-Dipole verhalten könnten²⁶⁾. (Phosphinylamino)-, (Thiophosphinylamino)- und (Phosphorylamino)borane waren zu Beginn der Arbeit ebenfalls noch unbekannt. Da sie nicht nur wegen der oben erwähnten Gesichtspunkte interessierten sondern da sie auch elektronenreiche ambidente Systeme darstellen, bieten sie sich auch als Modellverbindungen für Säure-Base-Wechselwirkungen an. Darüber hinaus können sie auch zur Untersuchung von 1,2-, 1,3- und 1,4-Verschiebungen, z.B. im Sinne von $R_2P(X)-NR-BR_2 \rightarrow R_2P(NR)-X-BR$ dienen. Aus den genannten Gründen galt es, Vertreter dieser Verbindungstypen darzustellen.

Die Untersuchungen, die zur Annahme einer (pp) π -Wechselwirkung in der BN-Bindung geführt haben, wurden bereits erwähnt. Die Diskussion für oder gegen (d,p) π -Wechselwirkungen in der PN-Bindung geht in der Literatur auseinander. Röntgenstruktur²⁷⁾ und Elektronenbeugungsdaten²⁸⁾ einiger Phosphor-Stickstoff-Verbindungen, sowie die Ermittlung der Aktivierungsparameter²⁹⁾ für die Rotation um die P $\rightarrow$ N-Bindung werden im Sinne eines Mehrfachbindungsanteils gedeutet. Weitere Hinweise darauf bieten die Basizitätskonstanten von PN-Verbindungen³⁰⁾ und Hammett-Konstanten phosphinsubstituierter Aromaten³¹⁾. Außerdem zeigen NMR-Untersuchungen an Vinylphosphinen³²⁾ und Carbamoylphosphonaten, insbesondere des Mechanismus der Fern-

kopplung ³³⁾, daß (d,p) π -Wechselwirkungen auch in der PC-Bindung nicht zu vernachlässigen sind. Neuere PE-spektroskopische Untersuchungen an Aminophosphinen ³⁴⁾ stellen das Konzept der PN (d,p) π -Wechselwirkungen in Frage. NMR-Untersuchungen an Verbindungen mit P-N-Si- und P-N-B-Gerüst (s.B.IV.-B.VII.) könnten einen Beitrag zur Klärung dieser Frage liefern, da ein Zusammenhang zwischen vicinaler (P,H)-Kopplung und den Bindungsverhältnissen im P-N-Gerüst besteht.

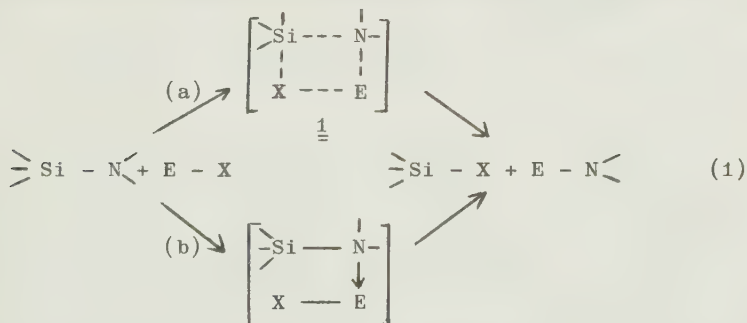
B. Beschreibung der Ergebnisse

B.I. (Silylamino)borane

B.I.1 Einleitung

Die (Silylamino)borane $R_2B-NR'-Si(CH_3)_3$ zählen zu den eingehend untersuchten N-funktionellen Aminoborane³⁵⁻³⁷.

BURG und KULJIAN³⁸) stellten erste Vertreter über die SiN-Spaltung dar, eine wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit heute sehr weitverbreitete und enorm variationsfähige Methode zum Aufbau von Element-Stickstoff-Bindungen. SUJISHI und WITZ³⁹) formulierten als ersten Schritt der SiN-Spaltung durch Borane die Bildung eines bei tiefer Temperatur stabilen Addukts, z.B. $CH_3(H_3Si)_2N \rightarrow BF_3$, dem sich im zweiten Schritt die Silaneliminierung anschließt. Daneben diskutiert man einen Vier-Zentren-Übergangszustand 1. Genauer über

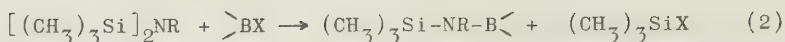


den Mechanismus ist aber noch nicht bekannt. Nachfolgend werden einige (Silylamino)borane beschrieben, die sich als Vorstufen zur Darstellung stabiler "symmetrischer" und "asymmetrischer" Diborylamine, $R_2B-NR'-BR_2$ und $R_2B-NR'-BR_2''$, über die SiN-Spaltung eignen. Verbindungen mit B_2NSi - oder $BNBNSi$ -Skelett, die wegen ihrer Eigenschaften mehr den Diborylaminen bzw. den BN-Ketten zuzuordnen sind, finden sich in Kap. B.II. und B.III.

B.I.2 Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

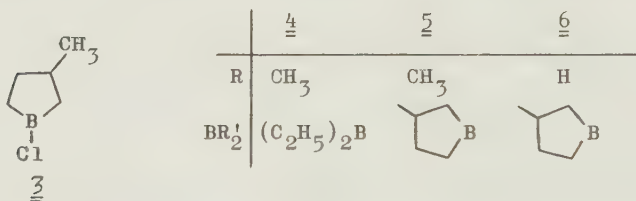
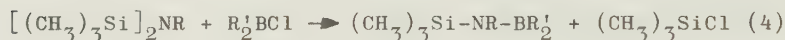
2.1 Der Aufbau der (Silylamino)borane

Einfache Silylaminoborane vom Typ $(CH_3)_3Si-NR-BX_2$ wurden gemäß (2) durch Silazanspaltung bzw. nach (3a) oder (3b) über N-metallierte Silylamine erhalten:

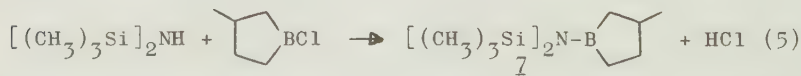


2.2 Darstellung von (Silylamino)boranen mit B-N-Si-, B-NSi₂- und N₂B-N-Si-Gerüst.

Die Reaktion von (C₂H₅)₂BCl und 3-Methyl-1-chlorborolan 3 mit Heptamethyldisilazan bzw. Hexamethyldisilazan führt gemäß (4) zu [N-(Trimethylsilyl)methylamino]diäthylboran 4, 1-[N-(Trimethylsilyl)methylamino]-3-methylborolan 5 und 1-[N-(Trimethylsilyl)amino]-3-methylborolan 6 in Ausbeuten von 99, 85 und 55 %.



Die geringe 6-Ausbeute wird durch die Konkurrenzreaktion (5) verursacht, die beim Arbeiten unter +20°C weniger zum Zuge kommt.



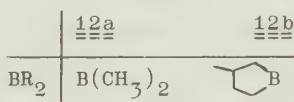
Analoge Konkurrenzreaktionen fanden WELLS und COLLINS⁴⁰⁾ bereits bei der Einwirkung von BCl₃ bzw. BCl₃·N(C₂H₅)₃ auf [(CH₃)₃Si]₂NH. Während das Chlorborolan 3 eine SiN-Bindung des Hexamethyldisilazans bereits unter 0°C quantitativ spaltet, erfolgt die Umsetzung mit 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3,2-diazaborolidin 8 gemäß (6) erst ab 100°C. Dieser Befund belegt die verglichen mit 8 höhere Lewis-Acidität des Boratoms

Ausgehend von metalliertem Disilylamin gelangt man nach Weg (3b) zu den [Bis(silyl)amino]boranen. [N,N-Bis(trimethylsilyl)amino]dimethylboran 12a und 1-[N,N-Bis(trimethylsilyl)amino]-3-methylborolan 12b fallen bei der Einwirkung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBR}$ bzw. dem Borolan 3 auf das Lithiumsalz des Hexamethyldisilazans gemäß (9) in hohen Ausbeuten an. Unter Inkaufnahme eines Ausbeuteverlustes



X = Br, Cl

12



können 12a und 12b ohne Abtrennung des gebildeten LiX direkt destillativ isoliert werden.

2.3 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

2.3.1 ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektren

Die Substitution einer CH_3 -Gruppe in $(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)_2$ durch die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe führt zu einem Abschirmungsverlust des B-Atoms⁴¹⁾. Die Vermessung der neuen Silylaminoborane (vgl. Tab. 1) bestätigt diese Befunde. So liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Verbindungen 4, 13 und 14 zwischen denen von $(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)_2$ und von $(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$. Sie legen nahe, daß das freie Elektronenpaar am Stickstoff nicht nur für (pp) π -Wechselwirkungen in der BN-Bindung, sondern auch zur (p $\rightarrow$ d)- π -Rückbindung in der SiN-Bindung in Anspruch genommen wird³⁵⁾.

Die π -Akzeptoreigenschaften des Si-Atoms spielen jedoch für die ^{11}B -Verschiebung des B-Atoms der Derivate des Diazaborolidins 9 und 11 erwartungsgemäß nur eine geringere Rolle. (Das Elektronendefizit des B-Atoms wird bereits durch π -Elektronendichte von den beiden Ring-N-Atomen teilweise ausgeglichen). Verstärkte π -Akzeptorqualität entwickelt dagegen das

Tab. 1 ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von (Silylamino)boranen und einiger Vergleichs-
verbindungen (interner Standard: TMS)

Verbindung	δ_{SiCH_3}	$\delta_{\text{NCH}_3}^1\text{H (ppm)}$ $\delta_{\text{(NH)}}$	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	<u>4</u> -0,18 ₃	-2,73	-52,5		CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}$ 	<u>5</u> -0,24	-2,82	-58,7	+280	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-B}$ 	<u>6</u> -0,21	-3,58	-57,8	+276	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}$ 	<u>11</u> -0,06 ₆	-2,53	-28,7	+312	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-B}$ 	<u>9</u> -0,16	-1,10	-26,0	+308	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-B}$ 	<u>12b</u> -0,23		-61,9	+268	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-B}(\text{CH}_3)_2$	<u>12a</u> -0,22		-57,7	+281	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$	<u>14</u> -0,19	-2,67	-51,2	+287	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{N-B}(\text{NCH}_3\text{-})_2$		-0,35	-27,5	+361 _{N(CH3)2} +326	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-B}(\text{C}_6\text{H}_5)$	<u>13</u> -0,05	-4,58	-47,6	+280	CH_2Cl_2

B-Atom des Borolan-Restes in 5 und 6. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Signale liegen verglichen mit denen von 4 und 14 in 5 und 6 um -5 bis -6 ppm bei tieferem Feld. Mit Sicherheit sind für diesen Effekt nicht allein die Silylgruppen, sondern die durch den Einbau des B-Atoms in das gespannte Fünfringskelett geschwächten B-C-Bindungen verantwortlich. Diese Tieffeldverschiebung gilt für viele Verbindungen mit dem Borolan-Gerüst, wie die Gegenüberstellung einiger Diäthylboran- und Borolanderivate der Tab. 2 zeigt.

R	C_2H_5	Cl	$\text{NCH}_3\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
 B-R	-93,2	-82,8	-63,8	-58,7
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BR}$	-86,5	-78,0	-59,7	-52,5
$\Delta^{11}\text{B}$	- 6,7	- 4,8	- 4,1	- 6,2

Die Einführung eines zweiten $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Restes in (Silylamino)borane bewirkt einen weiteren Abschirmungsverlust des B-Atoms, der dem in Tetraalkyldiborylaminen entspricht. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert des Borolan-derivates 12b liegt naturgemäß um weitere 4,2 ppm Tieffeld-verschoben als der von 12a. Die Abschirmungsverluste der beiden (Disilylamino)borane 12a und 12b lassen sich nur durch Annahme einer Verdrillung der C_2BN - gegen die NBSi_2 -Ebene erklären, wie auch die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ von -56,2 ppm ¹⁶⁾ zeigen.

Die in der Tab. 1 aufgeführten $\delta^{14}\text{N}$ -Werte unterstützen die diskutierten Struktur- und Bindungsverhältnisse in (Silylamino)boranen. Sie entsprechen früheren Untersuchungen ³⁵⁻³⁷⁾. Der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Rest am N-Atom in Aminoboranen führt in Analogie zu den ^{11}B -NMR-Daten zu einem Abschirmungsverlust am N-Atom im Sinne einer stärkeren Delokalisierung des p_z -Elektronenpaares am Stickstoff. Die Konkurrenz von drei π -Akzeptoren in den (Disilylamino)boranen 12a und 12b und eine dadurch erweiterte Delokalisierung des N-Elektronenpaares ist wahrscheinlich der Grund für den Abschirmungsverlust

des Stickstoffs, der dem in Tetraalkyldiborylaminen gleicht. In Übereinstimmung mit den $\delta^{11}\text{B}$ -Daten erbringt die Einführung des Borolan-Restes eine zusätzliche Tieffeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals um -5 bis -10 ppm in 6 und 12b.

2.5.2 ^1H -NMR-Daten

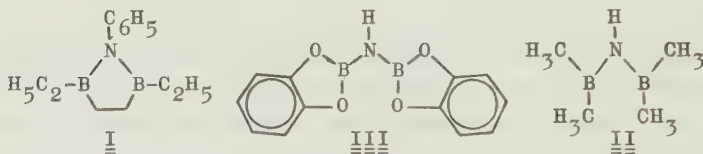
Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale bietet keine Schwierigkeiten. Lage und Flächen entsprechen den vorgeschlagenen Strukturen. Naturgemäß sind die Resonanzsignale der R_2B -Gruppen nicht aufgelöst und ermöglichen für die Borolan-Derivate nur eine grobe Zuordnung.

Die NCH_3 -Protonen werden bei Einführung des Borolanrestes schlechter abgeschirmt als in den einfachen alkylsubstituierten (Silylamino)boranen.³⁵⁾ Die Signale der NCH_3 -Protonen der Diazaborolidinderivate liegen nahe beieinander und bei relativ hohem Feld. In Übereinstimmung mit den ^{11}B - und ^{14}N -Daten mindern 3 N-Atome an jedem B-Atom dessen π -Acidität. Für die NCH_3 -Protonen ruft dies fast die gleichen $\delta^1\text{H}$ -Werte wie im $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{B}$ hervor.

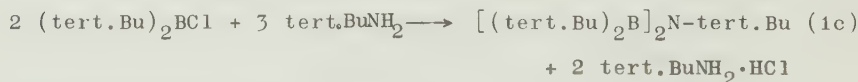
B.II. Diborylamine

B.II.1 Einleitung

Als Diborylamine bezeichnet man Bor-Stickstoff-Verbindungen, in denen zwei Borylgruppen, $-BX_2$, an ein N-Atom der Koordinationszahl 3 gebunden sind. Im engeren Sinne handelt es sich um Verbindungen des Typs $(R_2B)_2NR'$ (I, II), die außer dem N-Atom keine weiteren π -bindungsfähigen Substituenten X an den beiden B-Atomen tragen ²⁰⁾. Danach werden Moleküle der Zusammensetzung $[(R_2N)_2B]_2NR'$ [$R''(R_2N)_2B]_2NR'$ oder das Bis(benzodioxaborolanyl)amin III im folgenden als Pseudodiborylamine definiert. Die von NÖTH ⁴²⁾ entdeckte Verbindungs-



klasse der Diborylamine war bereits Gegenstand einiger Untersuchungen ⁴²⁻⁴⁷⁾. Alkylsubstituierte Vertreter (II) erhielt man über die SiN-Spaltung gemäß (1a) und (1b). Zu Pseudodiborylaminen mit N:B-Verhältnis > 1 gelangt man auch durch Amino-



lyse von Borhalogeniden nach (1c) mit tert. Butylamin ⁴⁴⁾. Die Kondensation zum entsprechenden Borazin wird hier durch die sperrigen Alkylreste verhindert. Ausgehend von Bisborolanen sind nach (1d) (Diborolanyl)amine zugänglich ⁴⁵⁾. Bei Verwendung von Tetraalkyldiboranen erfolgt jedoch eine basenkatalysierte Disproportionierung in Trialkylborane und Borazine oder mit R_2B-NHR als Amin-Komponente unter Pyrolysebedingungen die Bildung zyklischer Diborylamine des Typs I.

Über die Darstellung unsymmetrisch substituierter Diborylamine des Typs $R_2B-NR'-BR''_2$ ist bisher nichts bekannt geworden.

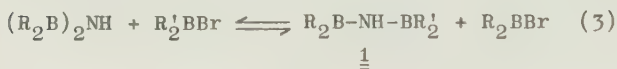
Im folgenden werden symmetrische und asymmetrische Diborylamine mit einem B:N-Verhältnis > 1 und < 1 beschrieben und der Einfluß zyklisch gebundenen Bors auf Stabilität und Bindungsverhältnisse untersucht.

B.II. 2. Darstellung und Eigenschaften von Bis(diphenylboryl)-aminen und N-Diphenylboryl-dialkylboryl-aminen

Trialkyldiborylamine zerfallen oberhalb von 120°C (vgl. auch Kap. III) unter Alkylgruppenwanderung in Trialkylborane und Borazine gemäß (1)²⁰⁾. Verbindungen, die über saure wie basische Zentren verfügen, z.B. Halogenborane und Halogensilane, katalysieren diese Zersetzung. Für Diborylamine



charakteristisch ist die Reaktivität gegenüber nucleophilen und elektrophilen Agenzien, etwa Ammoniak oder Dialkylborhalogenid gemäß (2) und (3).²⁰⁾ Verbindungen des Typs 1



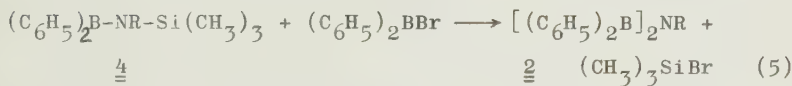
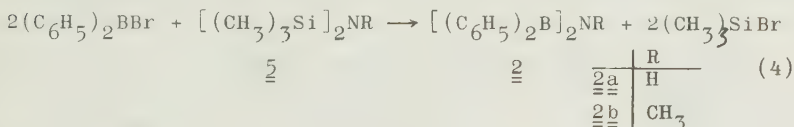
sind jedoch bisher nicht isoliert worden. Die Gleichgewichtsreaktion (3) wurde bisher an Stoffpaaren mit R und $R' = CH_3, C_2H_5$ im NMR-Maßstab untersucht⁵²⁾. Die Frage nach dem Mechanismus der Zersetzung von Diborylaminen, insbesondere ob monomere Borazine als abfangbare Zwischenstufen auftreten, ist ebenso noch ungeklärt, wie die Frage, welcher Rest R von einem Boratom des B-N-B-Gerüsts zum anderen wandert. Zur Beantwortung der zweiten Frage sollte die Untersuchung asymmetrisch substituierter Diborylamine $R_2B-NR'-BR''$ beitragen, denn die Zersetzung kann u.a. entweder R_2BR'' und $(R''BNR')_3$ oder RBR''_2 und $(RBNR')_3$ liefern. Um zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern, haben wir einige "symmetrische" und "asymmetrische" Diborylamine synthetisiert und deren Zersetzung untersucht. Hierüber wird nachfolgend berichtet.

2.1 Darstellung und Eigenschaften von B-phenylsubstituierten Diborylaminen

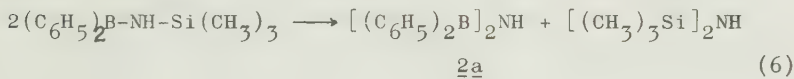
2.2.1 "Symmetrische" Vertreter

Zur Darstellung einfacher Diborylamine²⁰⁾ und langer Amino-

boran-Ketten³⁶⁾ bewährte sich die Silazanspaltung. Gleiches gilt auch für den Aufbau der Bis(diphenylboryl)amine 2a und 2b, die als gut kristallisierende Verbindungen gemäß (4) und (5) anfallen. 2a erhält man jedoch auch nach einem

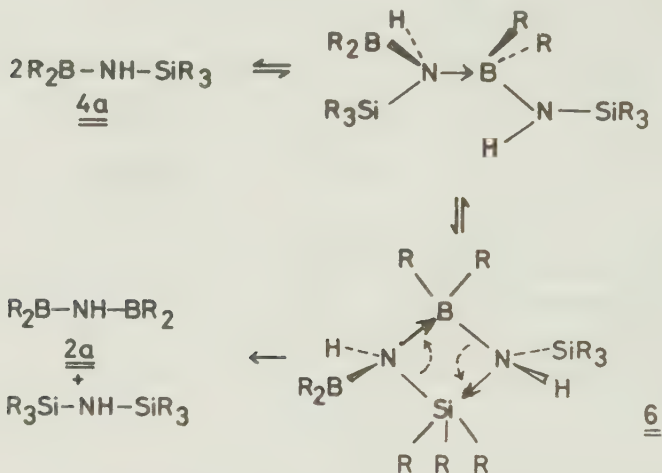


für Silylaminoborane R₂B-NR'-SiR''₃ bisher unbekannten Reaktionstyp gemäß (6)



Die doppelte Si-N-Spaltung des Hexamethyldisilazans [(CH₃)₃Si]₂NH 5a erfolgt durch Diphenylborylbromid bereits unter 0°C zu 60 bis 70% in exothermer Reaktion unter Bildung von 2a, das aus der Reaktionslösung ausfällt. Im Gegensatz dazu wird unter gleichen Bedingungen nur eine Si-N-Bindung von Heptamethyldisilazan [(CH₃)₃Si]₂NCH₃ 5b gemäß (7) gelöst. Das Diborylamin 2b wird erst nach längerem Erhitzen des Silylaminoborans 4b auf 40 bis 50°C nahezu quantitativ erhalten. Die härteren Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 2b erklären sich zwanglos aus der durch Einführung einer Methylgruppe am Stickstoff in 5 hervorgerufenen Erschwerung des der Spaltung vorausgehenden Adduktionsschrittes, der bei vielen Spaltungsreaktionen von Si-N-Verbindungen mit Boranen belegt ist³⁹⁾. Andererseits ermöglicht die im Vergleich zu (C₆H₅)₂B-NCH₃-Si(CH₃)₃ sterische Entlastung in (C₆H₅)₂B-NH-Si(CH₃)₃ die im folgenden als "Symmetrisierung" bezeichnete Reaktion (6). Obschon noch keine kinetischen Daten vorliegen und auch keine Zwischenstufen isoliert oder nachgewiesen wurden, erklärt das häufig

diskutierte Mehrstufenmodell das Reaktionsverhalten widerspruchsfrei. Danach sollte im ersten Schritt der Symmetrisierung ein Assoziat 6 aus zwei Silylaminoborankomplexen entstehen, das Disilazan unter Bildung des Diboryl-

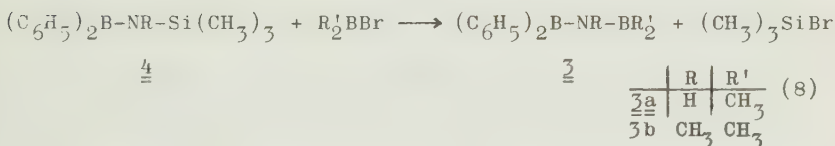
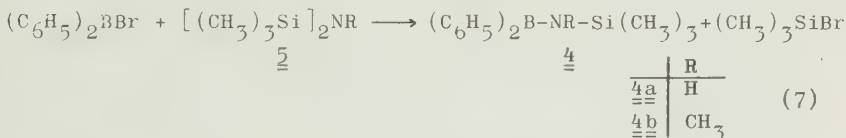


amins 2a entläßt. Folgende Beobachtungen stehen mit dieser Vorstellung im Einklang:

- 1) Unter vergleichbaren Bedingungen erfolgt die Symmetrisierung in konzentrierter Lösung rascher, als in großer Verdünnung (in CH_2Cl_2 erst nach längerem Kochen). Dies deutet auf einen intermolekularen Austauschprozess hin.
- 2) In einem bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{11}B -NMR-Spektrum des Silylaminoborans erscheint nach 14 tägigem Stehen auch ein Signal für tetrakoordiniertes Bor im Erwartungsbereich für dimere Aminoborane.
- 3) 4a, in Diäthyläther erhitzt, unterliegt in mehreren Tagen keiner merklichen Symmetrisierung. Der im großen Überschuß vorliegende Äther blockiert die der Symmetrisierung vorgelagerte Dimerisation dadurch, daß er mit dem Silylaminoborane in Donor-Akzeptor-Wechselwirkung tritt. Selbst nach zwei Jahren zeigte 4b keine Anzeichen einer Zersetzung.

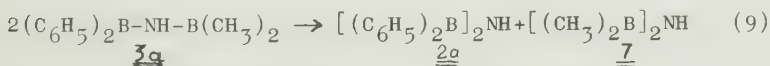
2.1.2 "Asymmetrische" Diborylamine

Zu asymmetrisch substituierten Diborylaminen 3 gelangt man über die Reaktionsfolge (7) und (8).



Die Umsetzung des Silylaminoborans 4a mit Dimethylborbromid nach (8) sollte zum unsymmetrisch substituierten Diborylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NH-B}(\text{CH}_3)_2$, 3a, führen. Aus der bei -60°C klaren Reaktionslösung scheidet sich nach Erwärmen auf -30°C schlagartig ein farbloser Niederschlag ab, der nicht aus 3a, sondern aus $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NH}$, 2a, besteht. Dementsprechend findet man als flüchtige Komponenten ein wegen ähnlicher Siedepunkte destillativ schwer trennbares Produktgemisch⁵²⁾ von $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$, 7, und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$. 2a und 7 bilden sich praktisch quantitativ entsprechend den Reaktionen (8) und (9). Als Erklärung für die bevorzugte Bildung der beiden "symmetrischen" Diborylamine 2a und 7 bieten sich drei Alternativen an:

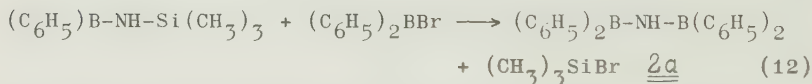
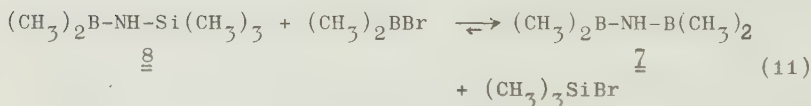
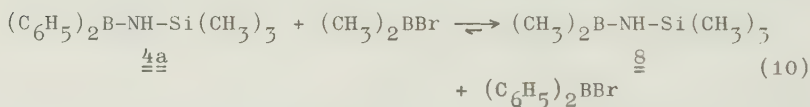
1) Das asymmetrische Diborylamin 3a entsteht zunächst in einer kinetisch kontrollierten Reaktion bei tiefer Temperatur nach (8), zerfällt jedoch bereits bei -30°C sehr schnell in einer zu (6) analogen Reaktion in die thermodynamisch stabileren Produkte gemäß (9). Diese Interpreta-



tion schließt naturgemäß die Bildung eines aktivierten Komplexes, wie er für die Zerfallsreaktion des Silylaminoborans 4a in 6 dargestellt ist, ein. Wahrscheinlich repräsentiert der zu 6 analoge Zustand von Diborylaminen den Über-

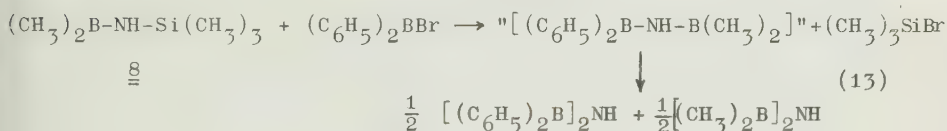
gangszustand, da die Basizität des Stickstoffatoms im Vergleich zu einem Silylaminoboran herabgesetzt ist und Nukleophilie und Basizität bei Aminoboranen einander weitgehend entsprechen. Ob Reaktion (9) als Gleichgewichtsreaktion aufzufassen ist, steht offen. Für den betrachteten Fall liegt das Gleichgewicht weit nach rechts verschoben vor, wobei die Schwerlöslichkeit von 2a die Gleichgewichtslage bestimmt und somit thermodynamisch kontrollierte Produkte gebildet werden. Die im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -besser wandernde $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe begünstigt eine rasche Gleichgewichtseinstellung.

2) Die andere Alternative baut auf dem bei Diborylaminen²⁰⁾ entdeckten Austausch von Borylgruppen auf. Auf Silylaminoborane übertragen, folgt Gleichung (10), der sich die Reaktionsfolgen (11) und (12) anschließen können. Die Umboronierung nach (10) könnte durch die im Vergleich zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$



höhere Lewisacidität des Bors in $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ begründet sein. 8 könnte nun seinerseits aus sterischen Gründen und wegen der im Vergleich zu 4a verminderten Basizität mit dem acideren $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ weiter reagieren zu 7. Dadurch reichert sich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ zunächst in der Lösung an, setzt sich dann aber weiter gemäß (12) um. Die entgegengesetzte Argumentation gilt dann für (12). Die

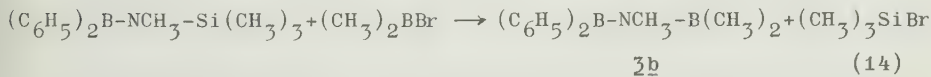
rasche Umsetzung von 8 mit $(C_6H_5)_2BBr$ spricht aber gegen diese Interpretation. Allerdings entsteht dabei kein asymmetrisches Diborylamin als stabiles Reaktionsprodukt. Man erhält vielmehr bereits bei $-20^\circ C$ in $(CH_3)_3SiBr$ als Lösungsmittel quantitativ die "symmetrischen" Diborylamine der Gleichung (13).



- 3) Die beiden Diborylamine entstehen über eine durch Dimethylborbromid katalysierte Symmetrisierung des Silylaminoborans nach (6) mit anschließender doppelter Silazanspaltung des entstandenen $[(CH_3)_3Si]_2NH$ durch $(CH_3)_2BBr$ nach (4). Angesichts der bevorzugten Spaltung der Si-N-Bindung in 8 nach (13) bereits bei tiefer Temperatur, sowie der in Kap. III, S. 38 beschriebenen Reaktionen scheidet dieser Weg aus. Eine weitere Stütze der Variante 1 bildet die auf Seite 21 beschriebene Umsetzung des Tetraphenyldiborylamins mit $(CH_3)_2BBr$ nach Gleichung (19).

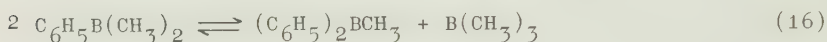
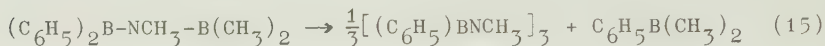
Die experimentellen Befunde stimmen am besten mit einer Symmetrisierung nach (9) bzw. (13) überein. Das "asymmetrische" Diborylamin 3a wird als Zwischenstufe bei den Reaktionen nach (8) und (13) durchlaufen; ihr folgt der Symmetrisierungsschritt.

Asymmetrisch substituierte B-N-B-Systeme des Typs 2 sind jedoch faßbar, wenn man vom stabilen $(C_6H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ 4b ausgeht. Die bei $-60^\circ C$ in CH_2Cl_2 durchgeführte Reaktion (14) führt zu dem asymmetrischen Diborylamin 3b.



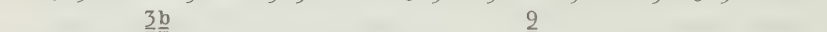
Quantitativer Umsatz wird bei $-30^\circ C$ erreicht. Bei Raumtemperatur ist 3b in Lösung mindestens drei Stunden stabil; es läßt sich allerdings aus CH_2Cl_2 nicht ohne Zersetzung umkristallisieren. Nach 24 stdg. stehen bei $0^\circ C$ lagen in der un-

tersuchten CH_2Cl_2 -Lösung neben $\underline{\underline{3b}}$ 20% der symmetrisch substituierten Diborylamine $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ $\underline{\underline{7b}}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ $\underline{\underline{2b}}$ vor. Wird $\underline{\underline{3b}}$ auf 50°C erhitzt, so geht sie in B, B', B''-Triphenyl-N, N', N''-trimethylborazin und Phenyl(dimethyl)boran über. Letzteres steht mit Trimethylboran und Methyl(diphenyl)boran gemäß (16) im Gleichgewicht *.



Danach wandern bei 0°C die Dialkyl- bzw. die Diarylborylreste entsprechend den Gleichungen (9) und (13), aber bei 50°C zersetzt sich $\underline{\underline{3b}}$ in einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion nach (15) unter Wanderung eines Phenyl- nicht jedoch eines Methylrestes. Dieser Befund ist nicht ungewöhnlich. So wandern Arylgruppen bei der Umlagerung organischer Moleküle leichter als Alkylgruppen.⁵⁰⁾

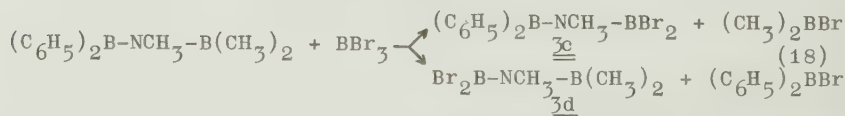
Asymmetrische Diborylamine des Typs $\underline{\underline{3}}$ könnten sich aber auch intermolekular nach (17) so umlagern, daß ein Phenylrest mit einem Methylrest den Platz im Molekül tauscht, und so das Diborylamin $\underline{\underline{2}}$ entsteht. Diese Umwandlung von $\underline{\underline{3b}}$ unterbleibt je-



$\underline{\underline{3b}}$

$\underline{\underline{2}}$

doch, denn seine Reaktion mit BBr_3 im Verhältnis 1:1 liefert nur $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ neben $(\text{BrNCH}_3)_3$, sowie das $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BBr}_2$ $\underline{\underline{3d}}$ und $^2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BBr}_2$ $\underline{\underline{3c}}$. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{BBr}$ und $^3\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BBr}_2$ $\underline{\underline{3e}}$ sind unter den Reaktionsprodukten ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Daher ist $\underline{\underline{2}}$ im untersuchten Produkt nicht vorhanden. Die Reaktion nach (18) bei 0°C in CH_2Cl_2 weist auf eine Spaltung der beiden B-N-Bindungen



etwa im Verhältnis 1:1 hin. Die wenig differenzierte Abspaltung der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ - und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ -Gruppe ist überraschend im Hinblick auf die höhere Lewis-Acidität von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ im Vergleich

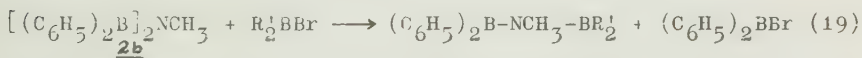
*) Von den bisher unbekannten gemischten Aryl-alkyl-boranen konnte kürzlich $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCH}_3$ aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ dargestellt werden⁴⁹⁾. In unserem Fall erfolgte der Nachweis ^{11}B -NMR-spektroskopisch.

zu $(C_6H_5)_2BBr$. Die im Erwartungsbereich für Diborylamine des Typs $\underline{\underline{3c}}$ und $\underline{\underline{3d}}$ (s. Tab. 1) gut erkennbaren ^{11}B -NMR-Signale können nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, denn ihre unabhängige Darstellung und Charakterisierung ist wegen ihres leichten Zerfalls gemäß (1) noch nicht gelungen. Dieser wird im vorliegenden Falle durch die Anwesenheit von $(CH_3)_2BBr$ und $(C_6H_5)_2BBr$ noch gefördert. Die identifizierten Zersetzungsprodukte entstehen jedoch nicht durch die Reaktion der beiden Organylborhalogenide miteinander unter Phenyl- oder Methylgruppenwanderung, wie ein Kontrollversuch nachweist, sondern nur mit den Reaktionsprodukten $\underline{\underline{3c}}$ und $\underline{\underline{3d}}$ aus Gleichung (18), oder mit noch vorhandenem BBr_3 .

Diborylamine vom Typ $\underline{\underline{3}}$ sind thermisch weit weniger stabil als B-N-B-Systeme mit einem B:N-Verhältnis < 2 , wie sie in Diborylaminen des Typs $(R_2N)_2B-NR'-BR''$ (vgl. hierzu II.3.1) verwirklicht sind.

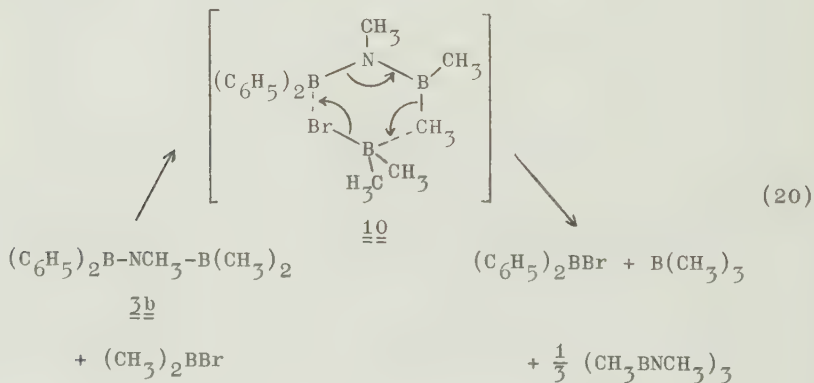
2.4.3 Reaktionen der Tetraphenyldiborylamine

Im Gegensatz zu der katalytischen Zersetzung von Tetraalkyl- und Pentaalkyldiborylaminen²⁰⁾ durch Dialkylborhalogenide in BR_3 und Borazin-Derivate werden durch Zusatz stöchiometrischer Mengen von Dialkylborhalogeniden die Tetraphenyldiborylamine $\underline{\underline{2}}$ nach (19) unboroniert. $(CH_3)_2BBr$ reagiert mit $\underline{\underline{2b}}$



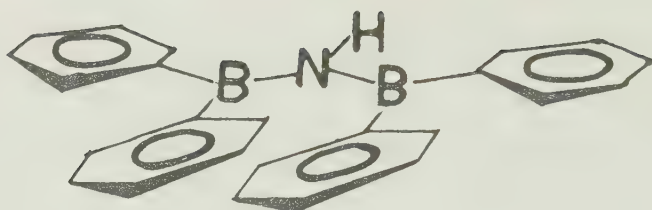
bei $-50^\circ C$ nach (19). Einen Hinweis auf die fast quantitative Umsetzung unter Bildung des "asymmetrischen" Diborylamins $\underline{\underline{3b}}$ und $(C_6H_5)_2BBr$ gibt die Tatsache, daß unter den bei $0^\circ C$ i. Vak flüchtigen Reaktionsprodukten nur am Rande der Nachweisbarkeitsgrenze Borverbindungen (wie $(CH_3)_2BBr$ [$(CH_3)_2B$] $_2N-CH_3$ oder $(CH_3)_3B$) identifizierbar sind. Mit einem $(CH_3)_2BBr$ -Überschuß erfolgt bei Raumtemperatur jedoch nicht nur die Umboronierung gemäß (19), sondern auch die nach (1) zu erwartende Zersetzungsreaktion in $(C_6H_5)_3B$, $(C_6H_5BNCH_3)_3$ bzw. $(CH_3BNCH_3)_3$ und $B(CH_3)_3$. Die nach (15) und (16) entstehenden Zerfallsprodukte von $\underline{\underline{3b}}$ können nicht klar zugeordnet werden⁴⁹⁾. Die Bildung von $B(CH_3)_3$ und $(CH_3BNCH_3)_3$ neben $(C_6H_5)_2BBr$ setzt nicht zwingend die Zersetzung der aus der Reaktion hervorgehenden "symmetrischen" Diborylamine voraus, sondern läßt sich auch durch die Umsetzung von dem primär gemäß (19) gebildeten $\underline{\underline{3b}}$ mit überschüssigem $(CH_3)_2BBr$ nach

(20) erklären. Ob jedoch der vorgeschlagene Übergangszustand 10 durchlaufen wird, bedarf noch eingehender Prüfungen. Nach Erhitzen des Gemisches auf 50°C findet man nur noch die Zersetzungsprodukte im Sinne von (1) und (20), unter ihnen auch die vermuteten Verbindungen ⁴⁹⁾ $C_6H_5B(CH_3)_2$ und $(C_6H_5)_2BCH_3$. Versetzt man jedoch 2b mit $(C_6H_5)_2BBr$ bei Raumtemperatur, so entdeckt man auch nach acht Tagen keine Anzeichen für einen Austausch nach (3) oder Zersetzung nach (1). Dieser Befund legt nahe, daß in erster Linie sterische Faktoren eine Reaktion gemäß (19) verhindern. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn $(C_6H_5)_2B-NH-B(C_6H_5)_2$ 2a als Diborylamin-komponente verwendet wird. Dagegen reagiert 2a mit $(CH_3)_2BBr$ zu Tetramethyldiborylamin 7 und $(C_6H_5)_2BBr$ ab, wobei auch $B(CH_3)_3$ und $(CH_3BNH)_3$ entstehen. Dieser Reaktionsverlauf würde die dargestellten Vorstellungen der "Symmetrisierung" unterstützen. Die erst bei 0°C zögernd einsetzende Substitution nach (19) weist auf die im Vergleich zum Silylaminoboran 4b geringe Basizität des Stickstoffs im Diborylamin 2b hin.

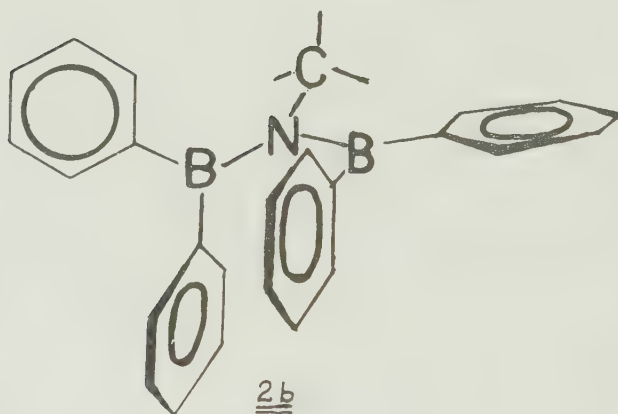


2.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die Tab. 1 enthält die gemessenen chemischen Verschiebungen für die Kerne ^1H , ^{11}B und ^{14}N der in diesem Abschnitt beschriebenen Diborylamine. Bei den Verbindungen vom Typ 2 und 3 bestimmen im besonderen Maße stereochemische Faktoren die Daten, wie ein Vergleich mit einfachen Gliedern zeigt. Die Abschirmung der beiden Boratome in 2a und 2b bestätigt die im B-N-B-Gerüst verminderte Wechselwirkung der p_z -Orbitale vom Bor- und Stickstoffatom verglichen mit derjenigen in den entsprechenden Aminoboranen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)\text{H}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)_2$. Im Gegensatz zu 7a und 7b kann die durch Konkurrenz zweier Boratome um das freie Elektronenpaar am Stickstoff hervorgerufene geringere π -Ladungsdichte am Boratom in 2a und 2b zum Teil durch $(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen in der B-C-Bindung zum Phenylrest ausgeglichen werden. Das führt in 2a zu einer Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals um 8,3 ppm verglichen mit 7a in 2b jedoch nur um 2,8 ppm verglichen mit 7b. Dieser drastische Unterschied kann nur mit einer unterschiedlichen Geometrie des Molekülgerüsts beider Diborylamine erklärt werden. Plausibel ist, daß die Einführung der Methylgruppe am Stickstoff in 2b einerseits eine stärkere Verdrillung der C_2BN - gegen die B_2NC -Ebene im Vergleich zu 2a hervorruft und sich andererseits die Phenylreste noch schlechter in die für $(\text{pp})\pi$ -Bindungsbeziehungen bezüglich der C_2BN -Ebene notwendige planare Lage einstellen können (Abb. 1). Beide Effekte, die auch Kalottenmodelle der Verbindungen demonstrieren, müssen zu einer Verminderung der π -Ladungsdichte an den Boratomen führen, die mit $\delta^{11}\text{B}$ korreliert¹⁰⁾. Inwieweit jedoch für die vergleichsweise hohe Abschirmung der beiden Boratome von 2a nicht nur die "puffernde Wirkung" der Phenylgruppen, sondern auch Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte dieser Substituenten verantwortlich sind,



2a



2b

Abb. 1

kann nicht entschieden werden. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Daten der Silylaminoborane 4a und 4b bestätigen die bei den entsprechenden Diborylaminen diskutierte stereochemischen Verhältnisse. Wiederum ist der Verschiebungsunterschied zwischen 4a/7a größer als für 4b/7b. Wie bereits in anderem Zusammenhang erläutert (vergl. Kap. I, S. 8), liegen die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Silylaminoborane zwischen denen der Diborylamine und der Aminoborane, was auch hier auf die schwache aber nicht zu vernachlässigende (pd) π -Wechselwirkung zwischen Silizium und Stickstoff hinweist³⁷⁾.

Tab. 1 Kernresonanzspektroskopische Daten "symmetrischer" und "asymmetrischer" Diborylamine sowie einiger Vergleichs-Verbindungen *

Verbindung	$\delta^{11}\text{B/ppm}$		$\delta^{14}\text{N/ppm}$	$\delta^1\text{H/ppm}$	
	$\delta^{11}\text{B}^a$	$\delta^{11}\text{B}^b$		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$	$(\text{CH}_3)_2\text{B}$ B-NR-B
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NH-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	<u>2a</u>	-47,8	+240	-7,45 _M	-5,55 _M
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	<u>2b</u>	-55,7	+210	-7,50 _M	-3,23 _S
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^a\text{-NCH}_3\text{-B}^b(\text{CH}_3)_2$	<u>2b</u>	-56,4	-58,5	-7,50 _S	-3,22 _S
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^a\text{-NCH}_3\text{-B}^b\text{Br}_2$	<u>2c</u>	-57,3 ⁺	-29,0 ⁺		
$(\text{CH}_3)_2\text{B}^a\text{-NCH}_3\text{-BBr}_2$	<u>2d</u>	-62,8 ⁺	-32,5 ⁺		
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-B}(\text{CH}_3)_2$	<u>2a</u>	-56,1 ²⁰⁾		-0,52 _S	
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$	<u>2b</u>	-58,5 ²⁰⁾	+253	-0,60 _S	-2,91 _S
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$	<u>4a</u>	-47,6	+280	-7,30 _M	-4,58 _M
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$	<u>4b</u>	-53,8	+290	-7,30 _M	-2,95 _S

*) Lösungsmittel: CH_2Cl_2 , int. Standard : TMS, ext. Standard: $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und gesätt. NaNO_3 in H_2O ; S = Singulett, M = Multiplett; ⁺) unsichere Werte, vergl. S. 21

Die ^{14}N -NMR-Daten von 2a, 2b, 4a und 4b stehen mit der Annahme eines sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms in beiden Verbindungstypen und einer stärkeren Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in Einklang⁴¹⁾. Zusätzlich bewirkt die Einführung der Phenylgruppen am Boratom in den Diborylaminen 2a und 2b verglichen mit 7b einen weiteren Abschirmungsverlust des Stickstoffs, der wahrscheinlich auf die bereits besprochenen, stereochemischen Faktoren zurückzuführen ist (ΔE wird kleiner, σ_p daher größer). Besonders deutlich bestätigt die Tieffeldverschiebung von $\Delta^{14}\text{N}$ (-30 ppm) in 2b im Vergleich zu 2a die ^{11}B -Daten. Die ^{11}B -NMR-Signale des asymmetrisch substituierten Diborylamins 3b sind in Verschiebung und Form mit 2b und 7b vergleichbar. Die im Vergleich mit anderen "asymmetrischen" Diborylaminen (s.S.31) kleinere Abschirmungsdifferenz zwischen dem phenyl- und dem methylsubstituierten Boratom wird durch die schwache π -Donor-Wirkung der Phenylgruppen in 3b verursacht. Ihre Wechselwirkung mit dem Boratom scheint trotz sterischer Entlastung des Moleküls durch Ersatz der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-}$ gegen die $(\text{CH}_3)_2\text{B-}$ Gruppe mit der in 2b vergleichbar.

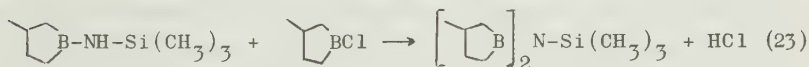
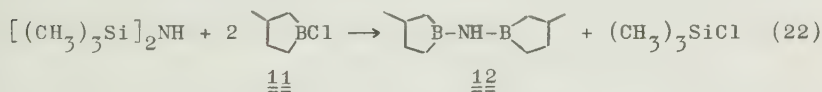
Die ^1H -NMR-Spektren bieten keine Überraschungen. Lage und Flächenverhältnisse entsprechen den vorgeschlagenen Strukturen. Die NCH_3 -Protonen ändern sich wie die $^{11}\text{B-}$ und $^{14}\text{N-}$ Daten. Einen Hinweis auf die hohe positive Ladung am N-Atom bietet die gegenüber 7b um 0,3 ppm tiefer liegende Resonanz der NCH_3 -Protonen in 2b und 3b.

B.II.3 Darstellung und Eigenschaften von Bis(borolanyl)-, Borolanyl(boryl)-, Bis(diazaborolidinyl)- und Diazaborolidinyl(boryl)aminen

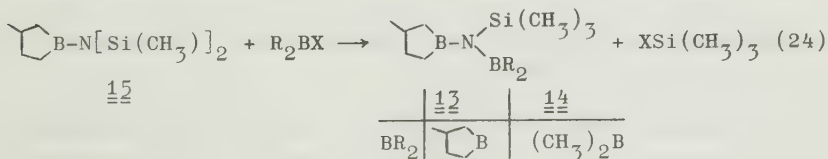
Der Einsatz zyklischer Borylreste sollte den für Tetraalkyl-diborylamine charakteristischen Zerfall ²⁰⁾ gemäß (2) erschweren. Die Wanderung einer B-ständigen Alkyl- oder Aminogruppe könnte dann nur unter Aufbrechen einer BC- oder BN-Bindung des Ringskeletts erfolgen. Auch der Einbau nur eines B-Atoms des B-N-B-Gerüsts in einen Heterozyklus sollte zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität führen.

B.II.3.1 Bis(borolanyl)- und Borolanyl(boryl)amine (B:N-Verhältnis 2:1)

3-Methyl-1-chlorborolan 11 reagiert bereits unter 0°C gemäß (22) mit Hexamethyldisilazan zum N,N-Bis(3-methylborolan-2-yl)amin, 12 *. Um die als Konkurrenzreaktion auftretende



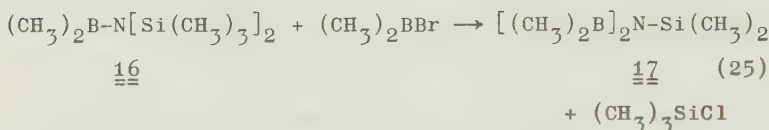
Eliminierung von HCl, z.B. gemäß (23) (vergl. auch B.I.2) zu unterdrücken, führt man Reaktion (22) unter möglichst schonenden Bedingungen (-78°C) durch. Der nach (23) entstehende Chlorwasserstoff katalysiert den Zerfall gemäß (2) und reagiert mit Hexamethyldisilazan zu NH₄Cl und (CH₃)₃SiCl ab ^{20) 40)}. Das Bis(borolanyl)amin 13 und das Diborylamin 14 resultieren aus der SiN-Spaltung von 15 mit 11 bzw. (CH₃)₂BBr gemäß (24).



*) Zu den Vertretern der Bis(borolanyl)amine, (R₂B)₂NR', mit ⁴³⁾
R' = H₅C₆-CH₂, C₆H₅ und C₃H gelangten KÖSTER und IWASAKI gemäß (1d).

Die sperrige $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe hindert den elektrophilen Angriff des Borhalogenids am N-Atom. Daher erfolgt die Spaltung mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ nicht mehr bei Raumtemperatur, sondern erst nach 8 stdg. Erhitzen auf 80°C bzw. nach 4 stdg. Erhitzen auf 110°C .

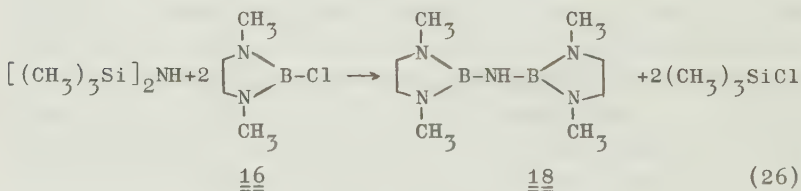
N,N[Bis(dimethylboryl)](trimethylsilyl)amin 17 fällt hingegen unter milden Bedingungen zu 40 % bei der Einwirkung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ auf das (Disilylamino)boran 16 nach (25) an.



Das Auftreten von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ unter den Reaktionsprodukten zeigt Neben- oder Folgereaktionen an. Der "Stabilisierungseffekt" zyklisch gebundenen Bors ist damit belegt.

B.II.3.2 Symmetrische und asymmetrische Pseudodiborylamine (B:N-Verhältnis < 1)

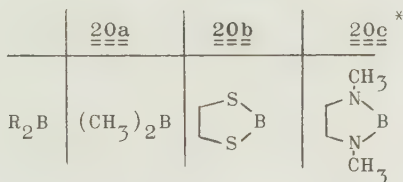
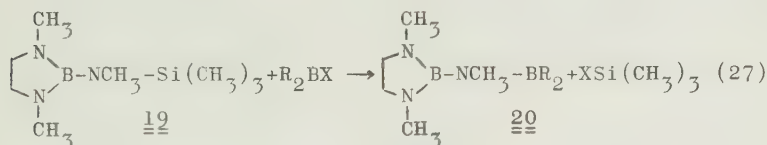
Durch Einbau des Bors in den Diazaborolidin-Ring gelangt man zu stabilen Vertretern der Diborylamine vom N-Überschußtyp. Das schwach Lewis-acide 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3,2-diazaborolidin 16 spaltet beide SiN-Bindungen von Hexamethyldisilazan bei 105°C gemäß (26) quantitativ. Das Bis(diazaboro-



lidinyl)amin 18 bildet sich bevorzugt auch bei Silazan-Überschuß (vergl. hierzu B.I.2).

Eine selektive Spaltung der SiN-Bindung in 19 erfolgt mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ zwischen -10°C und 25°C , mit 2-Chlor-1,3-dithia-

borolan bei ca. 50°C und mit 16 ab 110-120°C gemäß (27).



2-[N-(Dimethylboryl)methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 20a, 2-[N(1,3-dithiaborolan-2-yl)methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 20b und das N,N-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)methylamin 20c fallen in hohen Ausbeuten als hydrolyse- und oxidationsempfindliche Verbindungen an, die ohne Zersetzung destilliert werden können.

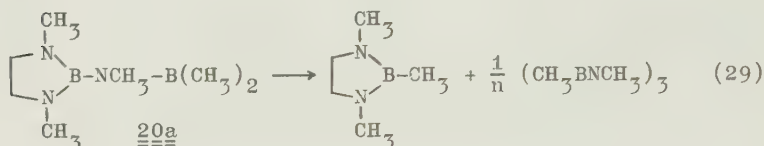
B.II.3.3 Zur Stabilität von symmetrischen und asymmetrischen Diborylaminen

Während die Tetraalkyldiborylamine R₂B-NR'-BR₂ mit R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉ zwischen 110 und 140°C gemäß (2) in Trialkylborane und Borazine zerfallen, ist das Bis(borolanyl)-amin 12 8 Std. bei 150°C stabil. Ebenso lassen sich 13 und 14 unzersetzt bei 150° bzw. 120°C destillieren. Dagegen zerfällt das unter B.II.2.2 untersuchte asymmetrische Diborylamin 3b mit (C₆H₅)₂B- und (CH₃)₂B-Gruppen bereits langsam ab 30°C.

Verantwortlich für die Stabilität von 12, 13 und 14 ist trotz erhöhter Lewis-Acidität des Bors im Borolanring (vergl. B.I.3) höchstwahrscheinlich eine kinetische Hemmung der Wanderung von Alkylresten, hervorgerufen durch den Einbau des B-Atoms in ein Fünfringgerüst.

*) 20c entsteht auch durch Kondensation von (-CH₂NCH₃)₂B-NHCH₃. ⁵¹⁾

20b läßt sich unzersetzt mehrere Stunden auf 190°C erhitzen. Auch 20a widersteht über 10 Stunden bei 140°C einem Zerfall gemäß (29). Bei noch längerem Erhitzen läßt sich ¹¹B- und ¹H-NMP-spektroskopisch eine geringe Zersetzung nach (29) erkennen.



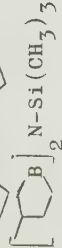
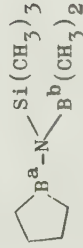
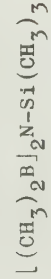
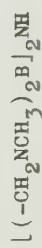
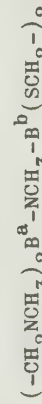
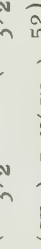
B.II.3.4 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Tabelle 2 enthält die gemessenen chemischen Verschiebungen für die Kerne ¹H, ¹¹B und ¹⁴N. Sie bestätigen den für einfache Diborylamine bereits eingehend diskutierten Einfluß elektronischer und sterischer Faktoren auf die Abschirmungsparameter ^{20) 41)}.

Die Substitution einer CH₃-Gruppe am N-Atom von (CH₃)₂NB(CH₃)₂ durch die (CH₃)₂B-Gruppe führte zu einer Tieffeldverschiebung Δ ¹¹B um -13 ppm. Diese wurde vor allem darauf zurückgeführt, daß im (CH₃)₂B-NCH₃-B(CH₃)₃ 21 zwei B-Atome um das freie p_z-Elektronenpaar am Stickstoff zur (p → p) π-Rückbindung konkurrieren entsprechend einer geringeren π-Ladungsdichte am B-Atom ⁴¹⁾.

Die ¹¹B-NMR-Signale von 12, 13 und 14 sind verglichen mit 21 jedoch nochmals um 4-5 ppm feldabwärts verschoben und erreichen damit Werte, die tiefer liegen als alle bisher für Diborylamine gemessenen. Dies ist insofern erstaunlich, als die Borolanylgruppe, wie auch Kalottenmodelle andeuten, einen geringeren Raumbedarf als z.B. eine (CH₃)₂B-Gruppe hat. In 12 liegen daher günstigere Voraussetzungen für eine Einebnung des C₂BNBC₂-Skeletts als in 21 vor. Die daraus abzuleitenden besseren (pp) π-Wechselwirkungen im Molekül sollten zu einem Ab-

Tab. 2 ¹H-, ¹³B- und ¹⁴N-NMR-Daten von Diborylaminen mit zyklischen Borylgruppen und einiger Vergleichsverbindungen*

Verbindung	SiCH ₃	^δ ₁ H (ppm) NR	B ^a R ₂	B ^b R ₂	^δ ₁₁ B (ppm)	^δ ₁₁ B ^b (ppm)	^δ ₁₄ N ^{**} (ppm)	Lösungs- mittel
	<u>12</u>	-6,5?	-0,90 ⁺ -1,30 ⁺⁺		-63,5		+243	CH ₂ Cl ₂
	<u>13</u>	-0,28	-0,90 ⁺ -1,30 ⁺⁺		-64,5		+260	CH ₂ Cl ₂
	<u>14</u>	-0,23	-0,90 ⁺ -1,30 ⁺⁺	0,55	-63,2	-59,8	+263	CH ₂ Cl ₂
	<u>17</u>	-0,18	-0,58		-60,5		+268	CH ₂ Cl ₂
	<u>18</u>	-1,74	-2,53 ⁺ -3,03 ⁺⁺		-26,3		+315	CH ₂ Cl ₂
	<u>20c</u>	-2,59	-2,55 ⁺⁺ -3,03 ⁺		-27,4		+318	CH ₂ Cl ₂
	<u>20b</u>	-2,76	-2,60 ⁺⁺ -3,11 ⁺	-3,19 ⁺	-28,0	-48,7		CH ₂ Cl ₂
	<u>20a</u>	-2,65	-2,43 ⁺⁺ -3,10		-27,7	-44,7	+284 +311	CH ₂ Cl ₂
	<u>21</u>	-2,87	-0,57		-58,5		+249	CH ₂ Cl ₂
	<u>22</u>	?	-0,52		-56,1			CCl ₄
	<u>23</u>	-2,75	-0,20		-44,6		+296	CCl ₄

*) interner Standard: TMS, ⁺) = -CH₃ in Borolanderivaten Multipllett; ^{**}) bei mehr als ein N-Atom im Molekül breites Signal, nur grober Mittelwert z.B. bei 18 und 20a

schirmungsgewinn führen. Der beobachtete gegenteilige Effekt läßt sich nur mit einer Schwächung des +I-Effekts aufgrund einer Geometrieänderung erklären. (s.B.I.3).

Die um 2 ppm geringere Abschirmung der B-Atome in $[(CH_3)_2B]_2N-$
 $Si(CH_3)_3$ 17 verglichen mit 21 wird wahrscheinlich durch eine zunehmende Verdrillung der C_2B- gegen die BNSi-Ebene verursacht. Ein Hinweis darauf gibt die in Abb. 1 veranschaulichte Abhängigkeit der ^{11}B -Daten in $[(CH_3)_2B]_2NR$ von R.

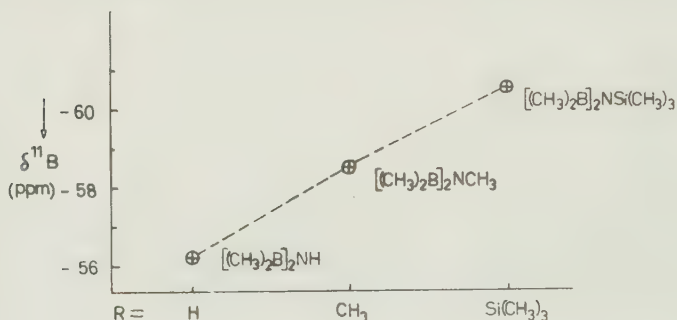


Abb. 1 $\delta^{11}B$ von $[(CH_3)_2B]_2NR$ in Abhängigkeit von R

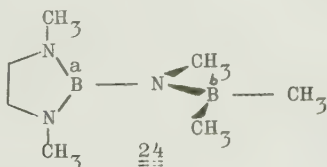
Das asymmetrische Diborylamin 14 zeigt zwei getrennte ^{11}B -NMR-Signale für die beiden B-Atome. Der oben diskutierte sterische Effekt der Trimethylsilylgruppe auf die Abschirmung kommt dabei etwas weniger zum Tragen.

$\delta^{11}B$ des Diazaborolidinrings von 18, 20a, 20b, 20c spricht praktisch nicht auf die Substitution einer CH_3 -Gruppe des $N(CH_3)_2$ -Restes im entsprechenden $(-CH_2NCH_3)_2B-N(CH_3)_2$ durch Borylgruppen an. Dies kommt besonders deutlich in den $\delta^{11}B$ -Werten des asymmetrischen Diborylamins 20a zum Ausdruck. Da die $\delta^{11}B$ -Werte für B^a und B^b fast identisch sind mit denen der entsprechenden $R_2B-N(CH_3)_2$ -Verbindungen, kann man annehmen, daß das freie Elektronenpaar des N-Atoms der BNB-Brücke vollständig dem B-Atom der $(CH_3)_2B$ -Gruppe zur Rückbindung zur Verfügung steht. Das B-Atom des Diazaborolidinrings kann seinen "Elektronenmangel" durch (pp) π -Wechselwirkungen mit den beiden N-Atomen des Rings voll ausgleichen.

$\delta^{14}\text{N}$ der untersuchten Diborylamine bestätigt die elektronischen und sterischen Effekte auf die ^{11}B -Abschirmung. Die Abschirmung der N-Atome in Diborylaminen mit einem N:B-Verhältnis von 1:2 ist geringer als in den entsprechenden (Silylamino)boranen. Dagegen entspricht $\delta^{14}\text{N}$ in den Pseudodiborylaminen mit $\text{N:B} > 1$ (vergl. BN-Ketten, B.IIL2.6) der Verschiebung entsprechender unsubstituierter Aminoborane. Die Substitution des H-Atoms in 12 durch die sperrige $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe äußert sich in Übereinstimmung mit einer Entschirmung der B-Atome in einer Hochfeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals, als Folge einer sterisch bedingten schwächeren Delokalisierung des N- p_z -Elektronenpaares im BNB-Gerüst von 13.

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale (vergl. Tabelle 2) bereitet keine Schwierigkeiten, da Lage und Flächenverhältnisse die angenommenen Strukturen bestätigen.

Für die $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Protonen des asymmetrischen Diborylamins 20a findet man bei Raumtemperatur zwei getrennte Signale, die bei $100,5^\circ\text{C}$ koaleszieren. Dieser Befund spricht für gehinderte Rotation um die B^bN -Bindung mit einer ermittelten Aktivierungsschwelle von $E_a = 13,5 \text{ kcal/mol} \pm 0,5^*$. Die Rotation um die BN-Bindung in 21 friert erst bei -50°C ein²⁰⁾. Dies legt nahe, daß nicht nur der $(\text{BN})\pi$ -Bindungsanteil, sondern vor allem sterische Faktoren die Rotation um die BN-Bindung in 20a hemmen. Letzteres wie die ^{11}B - und ^{14}N -Daten sprechen für eine Verdrillung der $\text{N}_2\text{B}^a\text{N}$ - gegen die NB^bC_2 -Ebene im Sinne von 24, die sich im Kalottenmodell bestätigt.



*) Ein Vergleich mit anderen E_a von BN-Verbindungen und näheres zur Berechnungsgrundlage s. D., Anhang, S. 259

B.III.3.5 Massenspektrometrische Untersuchungen

Für die Borolanylverbindungen ist das Auftreten des Molekülpeaks und des M-1-Ions charakteristisch. Der weitere Abbau erfolgt über den Verlust von CH_2 -Gruppen *.

Interessant ist der Abbau des asymmetrischen Pseudodiborylamins 20a (Abb. 2). Wie bei der Fragmentierung der BN-Ketten 11 und 12 (S.59) stabilisiert das Diazaboralidin-System das Molekül-Ion, das bei niedrigen Ionisierungsenergien (20, 15 eV) Basissignal wird. Mit hoher Intensität tritt auch das M-15-Ion auf. Der Abbau schreitet zunächst unter Erhalt des Ringgerüsts weiter fort. Dieses wird zerstört unter Bildung von Methylaziridin und Verlust von (CH_3NBH) . Der Schritt kann jedoch nicht durch metastabilen Übergang gesichert werden (Ausführliche massenspektrometrische Untersuchungen von B-N-Verbindungen s. Kap. B.III.2.7).

Fragmentierung von 20a

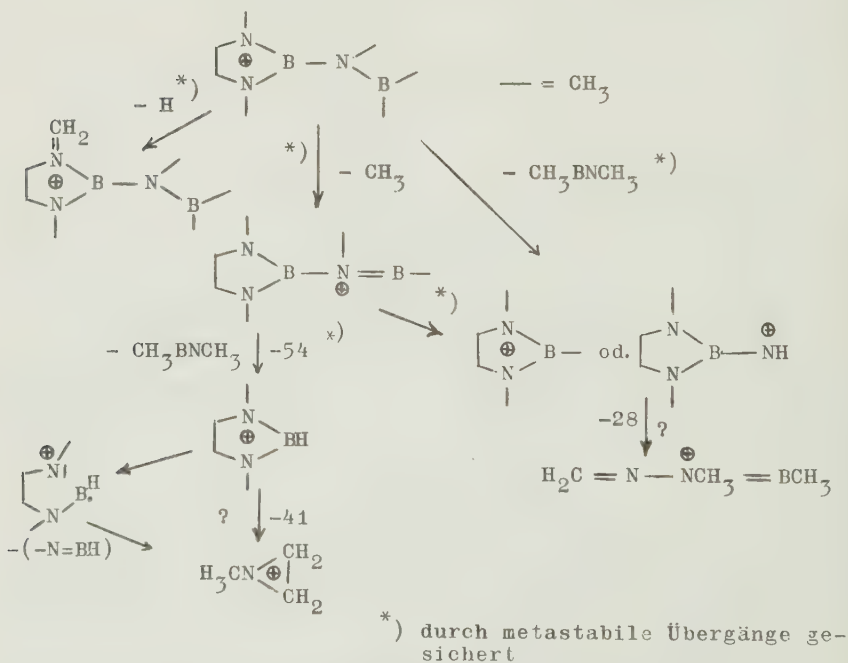
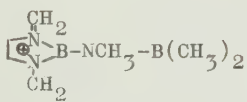
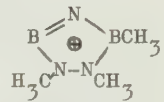


Abb. 2

*) Da die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, wird auf eine eingehende Diskussion der Fragmentierung verzichtet.

m/e	rel. Int. bei Isotop.				Zuordnung
	15	20	70(eV) muster		
167	100	100	66,5	B ₂	$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}$
166	2,0	11,0	15,5	B ₂	
152	38,5	74,5	100	B ₂	$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3=\text{BCH}_3^{\oplus}$
124			9,5	B ₂	$(\text{H}_3\text{CN})_2\text{B}-\text{NCH}_3=\text{BCH}_3^{\oplus}$ od. 
112	30	14,5	47,5	B ₂	$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCH}_3^{\oplus}$ od. $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B}-\text{NH}^{\oplus}$
98	20	15,5	58,5	B ₂	$(-\text{CH}_2\text{NCH}_2)_2\text{BH}$
85	1,5	3,0	9,5	B ₂	$\text{H}_2\text{C}=\bar{\text{N}}-\text{B}=\text{NCH}_3^{\oplus}$ od. $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}$
71				B ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3^{\oplus}$
57	1,5		7,0		$\text{H}_3\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}_2^{\oplus}$ od. $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_2^{\oplus}$
42			9,5	B ₁	$\text{H}_3\text{CN}-\text{BH}_2^{\oplus}$ od. $(\text{CH})_2\text{B}^{\oplus}\text{H}$

Metastabile Übergänge

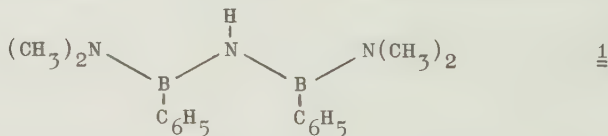
Signal (gef/ber)	Übergang
63/63	$152^+ \rightarrow 98^+ + 54$
75,5/75,5	$167^+ \rightarrow 112^+ + 55$
82/82	$153^+ \rightarrow 112^+ + 41$
139,3/128,5	$167^+ \rightarrow 152^+ + 15$
151,2/151,0	$153^+ \rightarrow 152^+ + 1$
166/165	$167^+ \rightarrow 166^+ + 1$

B.III. Bor-Stickstoff-Ketten mit Bor- und Stickstoff
der Koordinationszahl 3

1. Einleitung

Die formale Analogie zwischen Aminoborane und Alkenen sowie die Grenzen der Vergleichbarkeit bezüglich Bindungsverhältnissen, Reaktivität und Stabilität sind seit Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ¹⁾. Kettenförmige Bor-Stickstoff-Verbindungen mit Bor- und Stickstoff der Koordinationszahl 3 (nur von diesen soll anschließend die Rede sein *) eignen sich nicht nur zum Vergleich mit Polyenen und hier vor allem zum Studium eventueller Konjugationseffekte, sondern auch zum Vergleich mit zyklischen BN-Verbindungen.

Die einfachste BN-Kette liegt in den Aminoborane R_2BNR_2' vor, drei Gerüstatome umfassen die seit langem bekannten Bis(amino)borane $RB(NR_2)_2$ sowie die Diborylamine $R'N(BR_2)_2$. Letztere sind im Gegensatz zu ersteren thermisch instabil. Sie zersetzen sich unter Alkylgruppenwanderung in Trialkylborane und Borazine ²⁰⁾. Ihre kinetische Stabilität wird durch sperrige und/oder Elektronendichte liefernde Gruppen R erhöht ^{44) 53)}. z.B. 1. Eine Stabilisierung bewirkt auch der



Einbau des BNB-Skeletts in ein Ringsystem ^{43) 45)}. Ist, wie wir fanden, eines der beiden Boratome Teil eines Heterozyklus, dann gelangt man ebenfalls zu stabilen Vertretern unsymmetrisch substituierter Diborylamine, $R_2B-NR'-BR_2''$, (vergl. Kap.B.II.3. S. 27). Somit sind offenbar BN-Ketten relativ

*) Bekannt sind auch BN-Ketten vom Typ $(\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2)_n$ und $(\text{RHNH}_2)_n$ wobei die Kettenenden durch die Gruppierungen H_3B bzw. NR_3 terminiert werden.

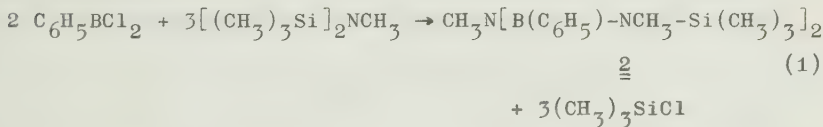
"stabil", wenn ein B:N-Verhältnis < 1 vorliegt, jedoch labil, wenn $B:N > 1$ ist.

In der Tat sind die wenigen bisher bekannten BN-Ketten mit Bor der Koordinationszahl 3 vom "N-Überschußtyp".^{36), 45), 55), 47)} Sie enthalten maximal zwei Bor-Atome wie z.B. 1, ein "Pseudo-Diborylamin". Versuche zur Darstellung von Molekülen mit B_2N_2 - oder B_3N_2 -Gerüst, d.h. BN-Ketten vom "N-Unterschlußtyp", scheiterten bisher.

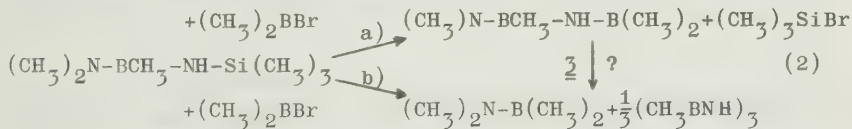
2. Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Aufbau von BN-Ketten

Die unter schonenden Bedingungen durchführbare SiN-Spaltung eignet sich nicht nur für die Synthese "symmetrischer" und "asymmetrischer" Diborylamine (vergl. S.14), sondern auch zum Aufbau von Aminoboran-Ketten mit B_2N_3 -Gerüst. So erhält man z.B. nach NÖTH und SPRAGUE³⁶⁾ aus Heptamethyldisilazan und $C_6H_5BCl_2$ die Verbindung 2, die sich wegen ihrer endständigen Silylgruppen zur Heterozyklensynthese eignet⁵⁴⁾. Die Um-



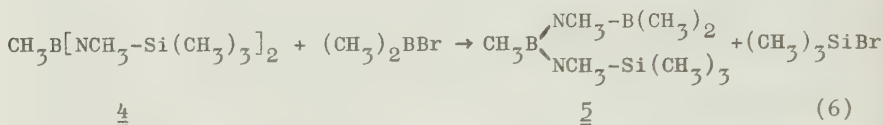
setzung von $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ mit CH_3BBr_2 gemäß (1) ergab ein schwer trennbares Gemisch²⁴⁾. Anstelle der BN-Kette 2 fanden sich letztlich nur deren Folgeprodukte Dimethylaminodimethylboran und Hexamethylborazin (2).



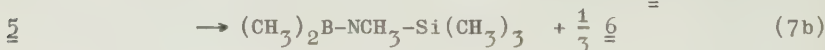
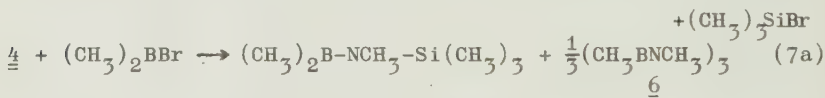
Dennoch lassen sich nach diesem Verfahren, wie im folgenden gezeigt wird, BN-Ketten synthetisieren und ihre Zerfallsreaktionen untersuchen.

2.2 BN-Ketten als Derivate des Bis[N-(trimethylsilyl)-methylamino]methylborans 4

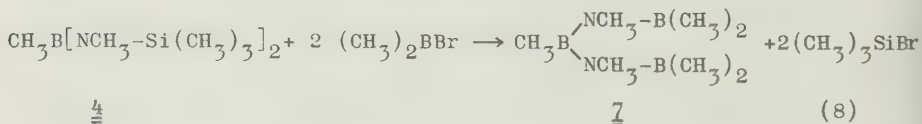
Die Spaltung einer Si-N-Bindung von 4 mit Dimethylborbromid gemäß (6) gelingt bei -78°C in CH_2Cl_2 . Unter diesen Bedingungen resultiert [N-(Dimethylboryl)methylamino][N-(trimethylsilyl)methylamino]methylboran 5 in 66 proz. Ausbeute.



5 kann als unsymmetrisch substituiertes Diborylamin aufgefaßt werden, jedoch unterscheidet es sich in seinen spektroskopischen Eigenschaften (s.S.25) deutlich von den typischen Diborylaminen *. Erfolgt die Umsetzung nach (6) ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur, so erhält man die Produkte der Gleichung (7a). Da bei der Destillation von 5 eine Zersetzung



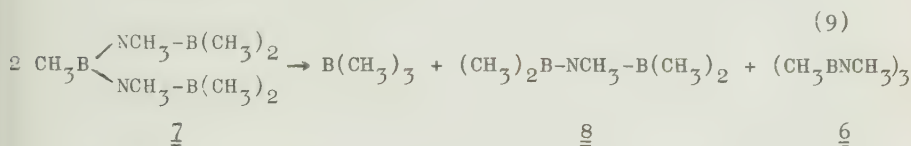
gemäß (7b) nicht vollständig unterdrückt wird, darf man annehmen, daß 5 Zwischenprodukt der Reaktion nach (7a) ist. Läßt man $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ auf 4 bei -78°C und in CH_2Cl_2 im Verhältnis 2:1 einwirken, so entsteht in hoher Ausbeute Bis[N-(dimethylboryl)methylamino]methylboran 7 eine fünfgliedrige BN-Kette nach (8). 7, der erste Vertreter einer BN-Kettenverbin-



dung vom "N-Unterschußtyp", zeichnet sich durch Selbstentzünd-

*) Über die Zersetzung von 5 und anderer BN-Ketten siehe B.III. 2.5. S. 42 ff.

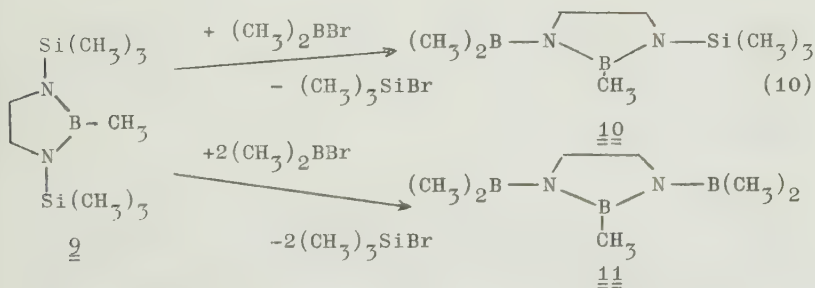
lichkeit beim Kontakt mit Luft, extreme Hydrolyseempfindlichkeit und geringe thermische Stabilität aus. Im Gegensatz zu 5 zersetzt sich 7 bereits ab 30°C rasch und quantitativ nach (9). Dies ist ein wichtiger Hinweis für den wei-



ter unten diskutierten Mechanismus des Zerfalls von 7 (s.2.5). 7 kann als massenspektroskopisch nahezu reine Verbindung in CH₂Cl₂-Lösung fast zwei Tage unzersetzt bei 25°C aufbewahrt werden. Bei -15°C kristallisiert 7 aus und ist bei dieser Temperatur nach einer Woche noch unzersetzt*. 5 reagiert unter den Bedingungen der Reaktion (8) mit (CH₃)₂BBr im Molverhältnis 1:1 nahezu quantitativ zu 7.

2.3 BN-Ketten als Derivate des 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2-methyl-1,3,2-diazaborolidins 9

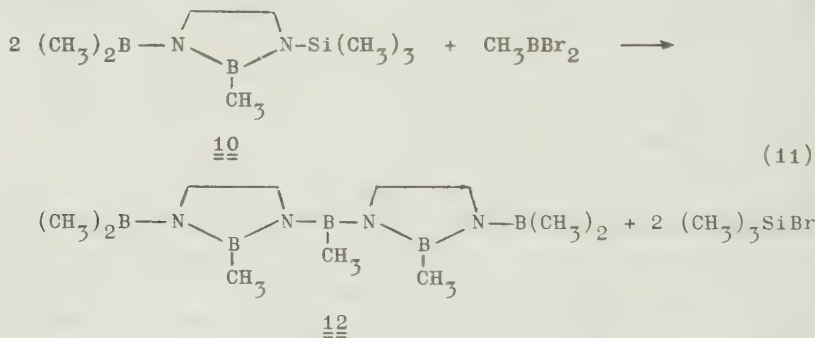
Eine beachtliche Erhöhung der thermischen Stabilität von Bor-Stickstoff-Ketten mit B-N-B-N- oder B-N-B-N-B-Gerüst erreicht man durch Einbau des BN₂-Skeletts in ein Ringsystem. Die bei -70°C durchgeführte schrittweise Spaltung der Si-N-Bindungen in 9 mit (CH₃)₂BBr gemäß (10a) bzw. (10b) in CH₂Cl₂ führt in



*) Frühere Versuche zur Darstellung von 7⁵²⁾ bei 25°C ohne Lösungsmittel führten nur zu den Zerfallsprodukten, die jedoch nicht der hier gefundenen Stöchiometrie entsprechen. Die Annahme, daß 8 bei 25°C unter den Reaktionsbedingungen weiter zerfällt, kann nicht bestätigt werden.

90 proz. Ausbeute zu 1-Dimethylboryl-2-methyl-3-trimethylsilyl-1,3,2-diazaborolidin 10 bzw. in 70 proz. Ausbeute zu 1,3-Bis(dimethylboryl)-2-methyl-1,3,2-diazaborolidin 11. 10 und 11 sind unzersetzt destillierbar, unter Luftausschluß bei 25°C praktisch unbegrenzt und auch nach achtstündigem Erhitzen auf 150°C noch stabil. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung bei -15°C bestätigt, daß die SiN-Bindungen von 9 bereits unter 0°C quantitativ gemäß (10) gespalten werden. Bei der Umsetzung nach (10a) muß die Stöchiometrie exakt eingehalten werden, weil die bei einem geringen (CH₃)₂BBr-Überschuß gebildete BN-Kette 11 von 10 destillativ nur schwer abgetrennt werden kann.

Das Diazaborolidin-Ringsystem ermöglicht auch den Aufbau einer BN-Kette mit mehr als fünf Gliedern. Die Umsetzung von 10 mit CH₃BBr₂ im Molverhältnis 2:1 gemäß (11) bei -70°C

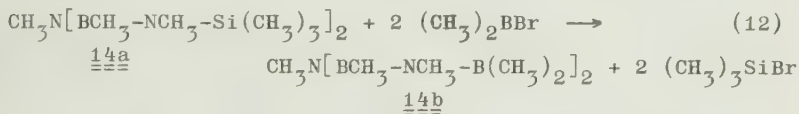


in CH₂Cl₂ ergibt glatte Silazanspaltung unter Bildung einer neungliedrigen Kette, dem Bis(1-dimethylboryl-2-methyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)methylboran 12. 12 wurde NMR- und massenspektrometrisch gesichert.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse legen nahe, daß sich das verwendete Synthese- und Stabilisierungsprinzip zum gezielten Aufbau einer ganzen Reihe weiterer BN-Ketten mit noch höherer Gliederzahl einsetzen läßt, da offenbar die Reaktivität der SiN-Bindung ungleich größer als die der BN-Bindung insbesondere der des Diazaborolidins ist.

2.4 BN-Ketten als Derivate des Tris[N-(trimethylsilyl)-methylamino]borans ¹⁵⁰⁾

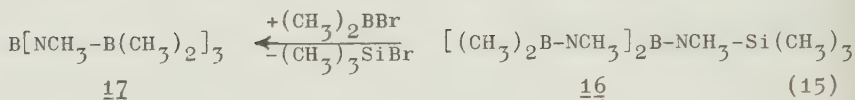
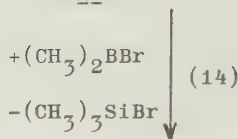
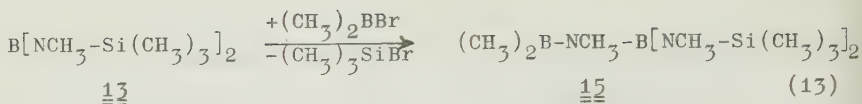
Die Darstellung und Charakterisierung der siebengliedrigen Kette 14b durch Reaktion von 14a mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ²⁴⁾ nach 12 scheiterte bisher. Auf Grund der Labilität der fünfgliedri-



drigen Kette 7 ist dieses Resultat nicht ungewöhnlich. Jedoch könnte das Isomere von 14b das Tris[N-(dimethylboryl)-methylamino]boran, $\text{B}[\text{NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2]_3$ 17, durch die Kettenverzweigung am zentralen Boratom und die erhöhte sterische Abschirmung des zentralen Bors thermisch stabiler sein.

$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ kann die drei SiN-Bindungen im Tris[N-(trimethylsilyl)-methylamino]boran 13 spalten, obwohl die N-Atome durch die sperrigen Silylgruppen sterisch gut abgeschirmt sind *. Bei Raumtemperatur entsteht in exothermer Reaktion außer flüchtigem $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ein schwer trennbares Produktgemisch. Die exakte Einhaltung der Stöchiometrie und die Kontrolle der Temperatur ermöglichen hingegen den gezielten und schrittweisen Austausch der $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ gegen die $(\text{CH}_3)_2\text{B-}$ Gruppen. Danach läuft Reaktion (13) bei 10°C in etwa 1 Std. quantitativ ab. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, wird die Spaltung der zweiten SiN-Bindung von 13 bei -20°C gemäß (14) und die Trennung der dritten bei -30°C nach Gleichung (15) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen entstehen die Borylamino-borane 15, 16 und 17 praktisch quantitativ. Wie 5 kann man

*) Für SiN-Spaltungsreaktionen durch Lewis-Säuren EX_n wird häufig ein Additions-Eliminierungsprozeß diskutiert, wobei primär ein elektrophiler Angriff von E am N-Atom des Silazans erfolgt. Der Adduktbildung (s. S. 5) schließt sich die Übertragung der nukleophilen Gruppe X auf den Silylrest unter Lösen der SiN-Bindung an ⁴⁸⁾. Aus sterischen Gründen sollte dieser Mechanismus bei 13 sehr ungünstig sein. Hier könnte man erwägen, daß zunächst das Br-Atom des $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ die Silylgruppe angreift und unter Lockerung der SiN-Bindung die $(\text{CH}_3)_2\text{B-}$ Gruppe auf das N-Atom überträgt.



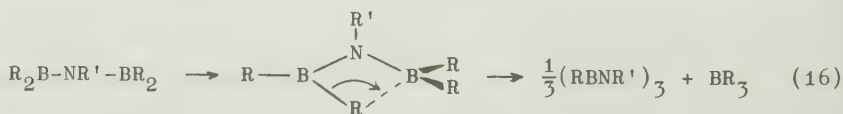
auch 15 der Verbindungsklasse der "unsymmetrischen" Diborylamine (vergl. S.27, B.II.2) zuordnen. 16 und 17 zählen zu den Aminoboran-Ketten vom 'N-Unterschußtyp'. Die farblosen, viskosen Verbindungen lassen sich unzersetzt i.Hochvak. destillieren. Zunehmende Belastung des zentralen Bor-Atoms mit Dimethylborylmethylamino-Gruppen (sinkendes N:B-Verhältnis) erniedrigt die Zersetzungsschwelle. So entbindet 17 ab 130°C und 16 ab 195°C B(CH₃)₃, während 15 unter den gleichen Bedingungen keine Anzeichen eines Zerfalls zeigt *.

Die monomeren Verbindungen werden von Luftsauerstoff langsam oxidiert. Sie sind jedoch weniger empfindlich als (CH₃)₂BNHCH₃ und die weiter oben beschriebenen BN-Ketten 7 und 11.

2.5 Zersetzung von Aminoboran-Ketten

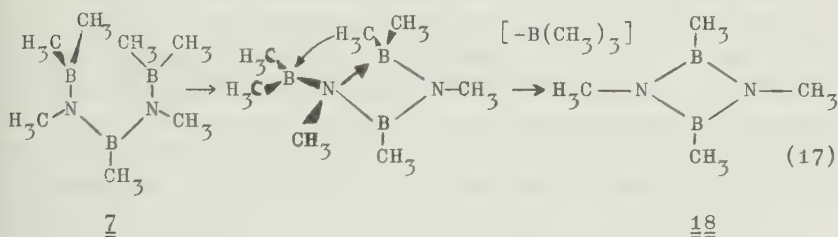
2.5.1 Die Pyrolyse von 5, 7 und 11

Ob die Wanderung von Alkylgruppen bei der thermischen Zersetzung alkylsubstituierter Diborylamine ²⁰⁾ intramolekular gemäß (16) oder intermolekular über Zwischenprodukte des Typs

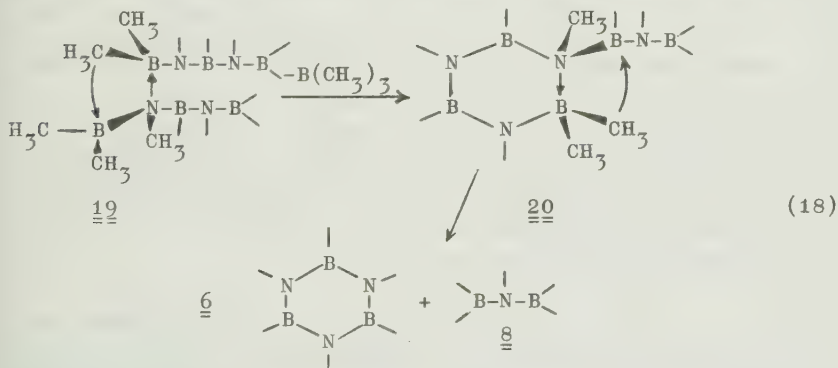


*) Die Pyrolyse wird unter B.III.2.5, 2. beschrieben.

$R_2B-NR'-BR-NR'-BR_2$ erfolgt, ist noch nicht entschieden. Die Zerfallsprodukte der beschriebenen Aminoboranz-Ketten bei der Pyrolyse liefern einen Beitrag zur Lösung dieser Frage. Wie auf S.38 angedeutet, bildet sich beim Erhitzen von 7 über $30^\circ C$ neben Hexamethylborazin 6 gemäß Gleichung (9) $B(CH_3)_3$ und das Pentamethyldiborylamin 8 im Molverhältnis 1:1:1. Ein intramolekularer Zerfall gemäß 17 scheidet damit



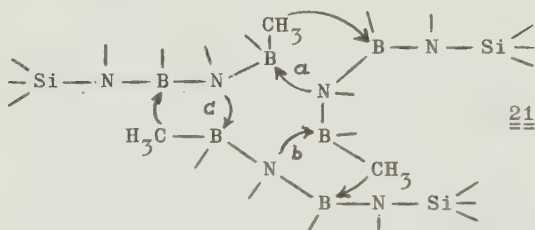
aus, denn im Falle der Bildung des Diazadiboretidins 18 kann als weiteres Zerfallsprodukt nur $(CH_3)_3B$ auftreten. Das Auftreten von 8 kann hingegen nur mit einem intermolekularen Zerfall erklärt werden. Seine Bildung folgt zwanglos aus einem Addukt bzw. einer Zwischenstufe 19, aus der sich darauf gemäß (18) die Eliminierung von $B(CH_3)_3$ zu 20 anschließt. 20



zersetzt sich in Hexamethylborazin 6 und Pentamethyldiborylamin 8. Ein Hinweis dafür, daß die Zersetzung über eine Dimerisation von 19 gemäß (18) verläuft, liefert die Stabili-

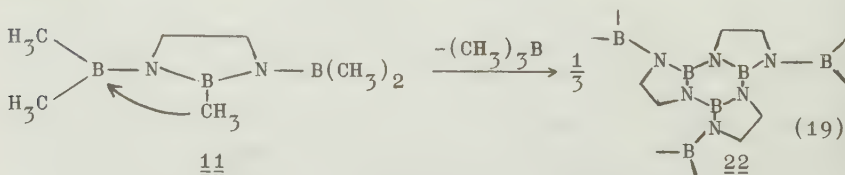
sierung von 7 durch Lösen der Verbindung in der zehnfachen Menge CH_2Cl_2 . Während 7 bei Raumtemperatur innerhalb von 4 Stunden quantitativ zerfällt, bleibt die Kette in Lösung zwei Tage stabil.

Der Ersatz einer der endständigen $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppen in 7 durch die sperrigere $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe bewirkt eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur. Erst ab ca. 60°C zerfällt das Silylaminoboran 5 gemäß (7) (S.38) in Hexamethylborazin 6 und [N-(Trimethylsilyl)methylamino]dimethylboran, die im Molverhältnis 1:3 entstehen. Dieser Versuch wurde nur im NMR-Maßstab durchgeführt. Zusätzliche Informationen liegen nicht vor. Die Vermutung liegt nahe, daß der Zerfall von 5 über eine schrittweise Assoziation von drei Molekülen (a,b,c) 21 unter Übertragung von CH_3 -Gruppen verläuft, die naturgemäß



analog zu (18) erfolgen sollte.

Die beachtliche thermische Stabilität von BN-Ketten, die das Diazaborolidin-Ringsystem als Bauelement enthalten, ist mit Sicherheit auf das starrere Molekülgerüst zurückzuführen. Durch den Einbau der NBN-Einheit in ein Ringsystem wird die intramolekulare Verschiebung einer Methylgruppe in 11 kinetisch gehemmt, so daß etwa das Borazin 22 gemäß (19) unter $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ -Bildung nicht anfällt.

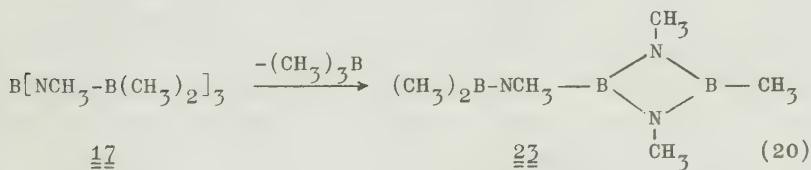


Die zur Ausbildung des Übergangszustands notwendige Deformation der CBN-Winkel (vergl. Gl. (16)) ist ohne Zerstörung des Ringgerüsts nicht möglich. Außerdem entfällt aus sterischen Gründen eine intermolekulare Zersetzung unter Assoziation zweier Moleküle analog zu (18). Sie müßte zur Kettenverlängerung durch Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ führen. Wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, liegt die Triebkraft für den Zerfall von Diborylaminen und BN-Ketten jedoch u.a. in der Bildung der energiearmen Borazine.

2.5.2 Die Pyrolyse von 16 und 17

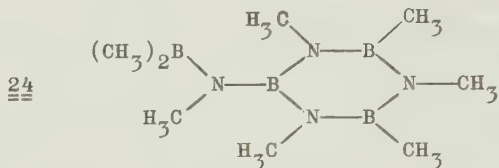
(Zur Frage der Bildungstendenz von Diazadiboretidinen)

Die ungewöhnlich hohe thermische Stabilität der beiden 'N-Unterschubtypen' $\text{B}[\text{NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2]_3$ 17 und $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}[\text{NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2]_2$, 16, sowie des 'unsymmetrischen' Diborylamins 15 belegt deren kinetische Stabilisierung über sterische Effekte. Der für 7 gesicherte intermolekulare Zerfall gemäß (18) unter Assoziation zweier Moleküle sollte bei 16 und 17 wegen der Borylamino- bzw. der Silylamino-Gruppe am zentralen Boratom sterisch gehindert sein. Falls diese Folgerung richtig ist, sollte die Zersetzung von 16 und 17 bevorzugt intramolekular erfolgen. Gemäß (20) müßte die Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ zum BN-Vierring 23 führen.

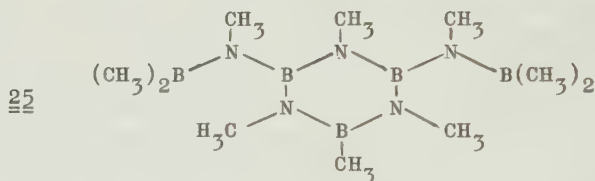


Tatsächlich kann man nach Erhitzen von 17 auf 150°C in 6-8 Stunden die der Stöchiometrie [Gleichung (19)] entsprechende Menge $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ auskondensieren. Durch fraktionierte Destillation im Hochvak. findet man jedoch neben Spuren von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ nur das durch chemische und spektroskopische Analyse gesicherte B,B'-Dimethyl-B''[N-(dimethylboryl)methylamino]-

N,N',N''-trimethylborazin 24 in ca. 45 proz. Ausbeute. Im Massenspektrum ist außerdem 5-8 % 25 neben 95-92 % 24 nachweisbar *. Laut Isotopenmuster, Molmasse und ^{13}C -Satelli-



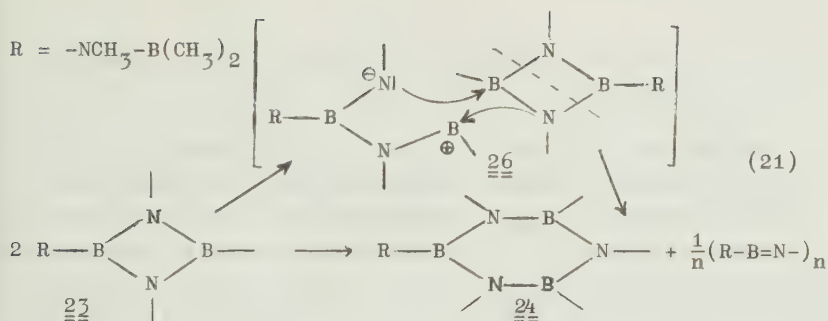
tenintensität kommt 25 die Struktur eines B,B'-Bis(dimethylboryl)methylamino -B''',N,N'N''-tetramethylborazins zu (s. auch B.III.2,7. S.66). Die Bildung von 24 läßt sich wie folgt er-



klären: $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Eliminierung aus 17 führt primär zum Diazadi-boretin 23, das aber unter den Pyrolysebedingungen bei 150°C weiterreagiert. Als reaktives System addiert es sich an ein zweites Molekül 24 unter Aufbrechen des Vierrings gemäß (21) und Insertion einer CH_3BNCH_3 -Einheit wie in 26 gezeigt. Als weiteres Zerfallsprodukt entsteht R-B=NCH_3 , das bei der Destillation weiter zerfällt. Das ^{11}B -NMR-Signal des braunen Rückstands ($\delta^{11}\text{B}$: -31 ppm, breit) deutet darauf hin, daß es sich um ein über N-Atome verknüpftes Polyborazin handeln könnte **. 25 könnte dadurch entstehen, daß sich in den Vierring 23 aus dem zweiten Molekül diejenige Borazin-Einheit mit dem $(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3$ -Rest am Bor-Atom über 26 einschiebt. Der niedrige proz. Anteil von 25 am Reaktionsprodukt weist jedoch auf die sterische Hinderung bei der Bildung des Übergangszustands

*) 24 und 25 haben die gleiche analytische Zusammensetzung und ähnliche NMR-spektroskopische Daten. Nur im Massenspektrum ist daher 25 zu identifizieren.

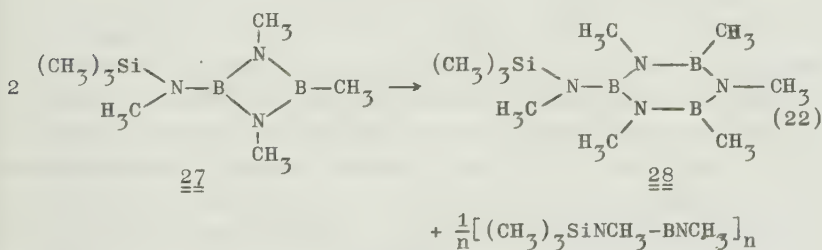
**) Bei der Darstellung von $[\text{NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ fällt außerdem ein polymerer, honigartiger Stoff an, der in CH_2Cl_2 gelöst ähnliche ^{11}B -NMR-Spektren wie der Rückstand aus (21) liefert.



26 hin. Das Borazin 25 kann auch aus einem intermolekularen Zerfall von 17 im Sinne von Gleichung (18) hervorgehen.

Auch aus der massenspektrometrischen Analyse der Zerfallsprodukte von 16 läßt sich zu einem geringen Anteil eine Verbindung identifizieren, deren Entstehung nur mit der Annahme eines intermolekularen Zersetzungsverlaufs vereinbar ist. Er kommt jedoch nur in untergeordnetem Maße zum Zuge, da das Molekül im Massenspektrum mit 3 proz. Wahrscheinlichkeit auftritt (vergl. Tab. 3), im ¹H-NMR-Spektrum von 28 jedoch kaum zu erkennen ist.

Die Pyrolyse von 16 führt bei 200°C in Analogie zu (20) bzw. (21) unter Entbinden der stöchiometrischen Menge B(CH₃)₃ über den Vierring 27 zum monofunktionellen Borazin 28:



Die Zersetzungsschwelle von 17 liegt 50°C höher als von 16. Sie belegt wie bei der BN-Kette 7 die kinetische Stabilisierung durch (CH₃)₃Si-Gruppen.

Ein weiterer wichtiger Hinweis für die Einleitung der Zersetzung durch einen intramolekularen Reaktionsschritt ist der Befund, daß 16 und 17 bei der Pyrolyse in Substanz oder in

hoher Verdünnung dem gleichen Geschwindigkeit/Zeit-Gesetz gehorchen ^{*}.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Tendenz zur Bildung viergliedriger Bor-Stickstoff-Ringe aus BN-Ketten nicht nur beim massenspektrometrischen Zerfall von 16 und 17, sondern auch bei ihrer Pyrolyse zum Ausdruck kommt. Die intramolekulare Abspaltung von $B(CH_3)_3$ ist nicht auf BN-Ketten beschränkt, wie die Pyrolyse eines (Phosphino-amino)borans mit B-N-P-N-B-Skelett (s. B.V. 2,8. S.111) zeigt.

2.6 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

2.6.1 ¹¹B- und ¹⁴N-NMR-Spektren

Die Bor-Stickstoff-Ketten sind geeignete Modellverbindungen, um die bereits entwickelten Vorstellungen⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾ über den Einfluß elektronischer und sterischer Faktoren auf $\delta^{11}B$ und $\delta^{14}N$ zu überprüfen und fortzuführen. Tab. 1 enthält die gemessenen chemischen Verschiebungen für die Kerne ¹¹B und ¹⁴N. Die Substituentenverschiebungen $\Delta^{11}B$ und $\Delta^{14}N$ beziehen sich auf die entsprechenden Aminoborane, in denen die $(CH_3)_2B$ -Gruppe gegen die CH_3 -Gruppe ersetzt ist (vergl. Fußnote b, Tab.1).

Die beiden bzw. die drei magnetisch nicht äquivalenten Boratome in 5, 7, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 24 und 28 erzeugen zwei bzw. drei in den meisten Fällen gut getrennte ¹¹B-NMR-Signale. Die zugehörigen Flächen entsprechen der Zahl magnetisch äquivalenter Boratome. Das von zwei N-Atomen flankierte zentrale B-Atom von 4 wird bei Ersatz einer $(CH_3)_3Si$ - gegen die $(CH_3)_2B$ -Gruppe schlechter abgeschirmt, während die Einführung der zweiten $(CH_3)_2B$ -Gruppe zu einer Hochfeldverschiebung dieses B-Atoms Anlaß gibt. Die unerwartet hohe negative Substituentenverschiebung $\Delta^{11}B$ von -16,7 ppm für die B-Atome der $(CH_3)_2B$ -Gruppe in 7 übertrifft die des Penta-

^{*}) Die Messung der Kinetik der Reaktionen im ¹H-NMR-Experiment ist wegen der zu eng bei einander liegenden Signale für Edukte und Produkte zu ungenau.

methyldiborylamins 8. Mit $\delta^{11}\text{B}$ -61,3 ppm liegt außerdem das Signal weiter feldabwärts als bei allen bisher bekannten Aminoborane. Dagegen unterscheidet sich die Abschirmung des äußeren B-Atoms von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 5, nur geringfügig von der einfacher Aminoborane $(\text{CH}_3)_2\text{BNRR}'$. Sein Resonanzsignal liegt nur um -2,7 ppm tiefer als das der CH_3B -Gruppe.

Diese Daten weisen somit auf eine verschiedenartige Geometrie von 5 und 7, sowie auf eine nicht planare Einstellung beider

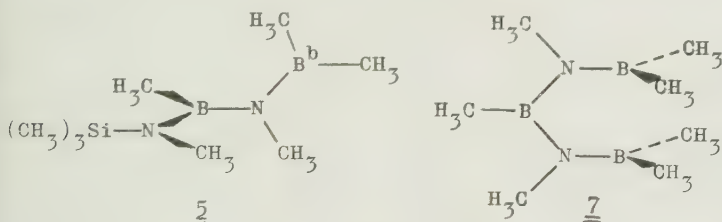


Abb. 1

Molekülgerüste hin. Danach sollte in 5 die $\text{C}_2\text{B}^{\text{b}}\text{N}$ - gegen die CNB^{a} -Ebene verdreht sein (Abb. 1). Hierzu nehmen wir an, daß der für (Silylamino)borane, $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}-\text{SiR}_3$, typische Abschirmungsverlust des B-Atoms in 5 teilweise durch π -Wechselwirkung des B^{a} -Atoms mit dem N-Atom der $\text{B}^{\text{b}}\text{N}$ -Bindung kompensiert werden kann. Ob Konjugationseffekte im Sinne einer stärkeren Delokalisierung von π -Elektronendichte über das B-N-B-N-Si-Gerüst für die geringen Abschirmungsdifferenzen von B^{a} und B^{b} mitverantwortlich sind, kann für 5 erst nach Abschluß der PE-spektroskopischen Untersuchungen geklärt werden.

Auf Grund der ^{11}B -NMR-Daten ist 7 charakterisiert durch die Verdrehung der $\text{C}_2\text{B}^{\text{b}}\text{N}$ - gegen die $\text{NB}^{\text{a}}\text{CN}$ -Ebene unter Erhaltung eines planaren $\text{B}^{\text{a}}\text{N}_2$ -Skeletts (Abb. 1). Wie ein Kalottenmodell von 7 zeigt, stehen die p_z -Orbitale der $\text{B}^{\text{b}}\text{N}$ -Bindung weitgehend orthogonal zueinander, wodurch eine $(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkung in den $\text{B}^{\text{b}}\text{N}$ -Bindungen minimal wird. Ob hieraus bereits die erstaunlich große Tieffeldverschiebung allein erklärbar ist, läßt sich nicht entscheiden. Die entgegengesetzte Argumentation findet Anwendung für die Interpretation der vergleichsweise gu-

Tab. 1 ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von Bor-Stickstoff-Ketten, asymmetrisch substituierten Borazinen und einiger Vergleichsverbindungen a)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^a$	$\delta^{11}\text{B}^b$	$\Delta^{11}\text{B}^{a,b}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\Delta^{14}\text{N}^{b)}$
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3]_2\text{BCH}_3^{36)}$	$\underline{4}$	-41,2	-7,7	+301	-39
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3-\overset{a}{\text{B}}\text{CH}_3-\text{NCH}_3-\overset{b}{\text{B}}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{5}$	-43,3	-9,8	-1,4	-62
$\text{CH}_3-\overset{a}{\text{B}}[\text{NCH}_3-\overset{b}{\text{B}}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\underline{7}$	-36,5	-61,3	-16,7	-80
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}-\overset{\text{CH}_3}{\text{B}}-\text{N-Si}(\text{CH}_3)_3^{1d)}$	$\underline{9}$	-37,4	-5,0	+307	-5
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}-\overset{\text{CH}_3}{\text{B}}-\overset{b}{\text{N}}-\overset{b}{\text{B}}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{10}$	-39,3	-53,3	-8,7	-23
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\overset{b}{\text{N}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{B}}-\overset{b}{\text{N}}-\overset{b}{\text{B}}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{11}$	-42,1	-55,6	-11,0	-86
$[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\overset{b}{\text{N}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{B}}-\overset{c}{\text{N}}-\overset{c}{\text{B}}\text{CH}_3]$	$\underline{12}$	-41,5	-54,2	-9,1	-73
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3]_3\text{B}^{24)}$	$\underline{13}$	-38,5(B ^c)	-6,6	(+240)	-45
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3]_2\text{B}-\overset{a}{\text{NCH}_3}-\overset{b}{\text{B}}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{15}$	-34,5	-50,3	-5,7	-97
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3-\overset{a}{\text{B}}[\text{NCH}_3-\overset{b}{\text{B}}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\underline{16}$	-36,5	-51,7	-7,1	-101
$\text{B}[\text{NCH}_3-\overset{a}{\text{B}}(\text{CH}_3)_2]_3$	$\underline{17}$	-37,8	-54,1	-9,5	-113

	28 $\equiv$	-31,9 -36,9(B ^c)	+3,9 -1,1	
	24 $\equiv$	-32,4 -37,8(B ^c)	-46,2 -2,0	-1,6
$(CH_3)_3BNCH_3)_3$ $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$	6 $\equiv$	-35,8 -33,5		+271 +340
		-32,4		+313
$B[N(CH_3)_2]_3$ $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2B \leftrightarrow NCH_3-B(CH_3)_2$		-27,2 -44,6 -58,5		+366 +296 +244

- a) Lsgm.: falls nicht zusätzlich () angegeben: CH_2Cl_2
- b) $\Delta^{14}B^a = \delta^{11}B[(CH_3)_nB[N(R)CH_3]_{3-n}] - \delta^{11}B[(CH_3)_nB[N(CH_3)_2]_{3-n}]$ für $n = 0,1$
- $\Delta^{14}B^b = \delta^{11}B[(CH_3)_2B-NCH_3-BX_2] - \delta^{11}B[(CH_3)_2B-N(CH_3)_2]$
- $\Delta^{14}N = \delta^{14}N[(CH_3)_nB[N(R)CH_3]_{3-n}] - \delta^{14}N[(CH_3)_nB[N(CH_3)_2]_{3-n}]$ für $n = 0,1$

ten Abschirmung von B^a in 7.

Einen indirekten Beleg für die Verdrillung der Gruppen in 7 liefern die ^{11}B -Daten der N-funktionellen Diazaborolidine 9, 10, 11 und 12. Die fast vollständige Einebnung des Molekülgerüsts durch den Ring bewirkt für 9 im Vergleich zu 4 eine Hochfeldverschiebung des Ringboratoms um +3,8 ppm. Sie dient als Argument für eine effektivere $(BN)\pi$ -Bindungsbeziehung. Die zunehmende Zahl von $(CH_3)_2B$ -Gruppen ist der negativen Substituentenverschiebung $\Delta^{11}B^a$ proportional. Die Verschiebung $\delta^{11}B^a$: -42,1 ppm in 11 ist die bisher bei tiefstem Feld liegende. Der Erwartungsbereich für das B-Ringatom im Diazaborolidin liegt zwischen -25,0 und -33,0 ppm ¹⁶⁾. Die $\delta^{11}B$ -Werte für die $(CH_3)_2B$ -Reste in 10, 11 und 12 liegen zwischen denen von $(CH_3)_3Si-NCH_3-B(CH_3)_2$ (-51,2 ppm) und $(CH_3)_2B-NCH_3-B(CH_3)_2$ 8 (-58,5 ppm), wobei das B^b -Atom in 11 um 2,3 ppm schlechter abgeschirmt ist als das entsprechende in 10. Die unterschiedlichen π -Akzeptoreigenschaften von Bor und Silizium ³⁷⁾ sind hier über vier Bindungen wirksam. Verglichen mit der BN-Kette 7 erfolgt durch den Ringschluß für $(CH_3)_2B$ -Gruppen ein Abschirmungsgewinn dieser B-Atome von + 5,7 ppm. Wir deuten das Ergebnis mit einer fast vollständigen Einebnung des Molekülgerüsts und der damit besseren $(pp)\pi$ -Wechselwirkung zwischen B- und N-Atomen *. Konjugationseffekte über das gesamte B_3N_2 -Gerüst hinweg spielen, wenn überhaupt, so nur eine untergeordnete Rolle.

Das von drei N-Atomen flankierte zentrale B-Atom in 15 - 17 wird mit steigender Zahl von $(CH_3)_2B$ -Gruppen immer schlechter abgeschirmt. $\delta^{11}B$ dieses B-Atoms in 17 erreicht daher den bisher niedrigsten Wert. Für eine BN_3 -Gruppierung gilt als "normaler" Erwartungsbereich -20 bis -28 ppm ¹⁶⁾²⁰⁾. Bereits der Ersatz je einer CH_3 -Gruppe der drei $(CH_3)_2N$ -Gruppen im Tris(dimethylamino)boran durch die $(CH_3)_3Si$ -Reste verursacht eine Substituentenverschiebung $\Delta^{11}B$ von -6,6 ppm. Der Abschirmungsverlust dürfte vor allem auf reduzierte $BN-\pi$ -Wechselwirkung als Folge des sterischen Effektes der voluminösen $(CH_3)_3Si$ -Gruppen auf die Molekülgeometrie zurück-

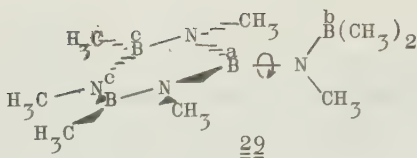
*) Einen weiteren Hinweis für die π -Wechselwirkungen und die Planarität des Moleküls 11 bietet die bei -20°C beginnende Rotationshemmung um die exozyklische BN-Bindung.

zuföhren sein, denn $\delta^{11}\text{B}$ und $-q\frac{c}{\pi}$ sind einander linear proportional¹⁰⁾. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß schon im $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ die BN_3 - und die C_2BN -Ebenen um $\sim 32^\circ$ gegeneinander verdreht sind.⁵⁾ Diese Verdrehung verstärkt der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Rest sicher weiter.

Der Ersatz der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen in 13 durch $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Reste sollte mit einer geringen sterischen Entlastung verbunden sein. Das äußert sich bei 15 und 16 durch eine etwas bessere Abschirmung der B^b -Atome im Vergleich mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$. Hierauf kann man ein weiteres Argument zu Gunsten einer Konkurrenz von B und Si in (Silylamino)boranen um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs³⁷⁾, sowie für die Verdrehung der CNB_2 - gegen die BN_3 -Ebene aufbauen. In 17 nähert sich der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert dem des Diborylamins 8. Der Abschirmungsverlust ist jedoch bei weitem nicht so groß wie für die $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppen in der fünfgliedrigen Kette 7. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit einer Abnahme der π -Ladungsdichte an den B-Atomen als Folge des sinkenden N:B-Verhältnisses erklären. $\Delta^{11}\text{B}^b$ steigt erwartungsgemäß an in der Reihenfolge: $\text{B}_4\text{N}_3 > \text{B}_7\text{N}_2 > \text{B}_2\text{N}$.

Die aus der Pyrolyse von 16 und 17 hervorgehenden Borazine 24 und 28, liefern drei bzw. zwei breite, getrennte ^{11}B -NMR-Signale. Das Ringboratom B^a in 28 ist um + 3,9 ppm besser und die Ringboratome B^c sind um -1,1 ppm schlechter abgeschirmt als im Hexamethylborazin 6. Analoges gilt für die B-Atome im Borazin 24. Die Meßdaten legen einen mesomeren Effekt nahe, der begleitet wird durch eine weitere Tieffeldverschiebung der B-Atome des Rings, wenn statt der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - die $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe am exozyklischen N-Atom eingeföhrt wird.

Die gleiche Aufspaltung der ^{11}B -NMR-Signale der beiden Ringe kann jedoch auch auf einer leichten, durch die sperrigen Substituenten an B^a hervorgerufene Aplanarität des Sechsrings im Sinne von 29 beruhen. Danach sollten die B-Atome in der NB_2 -Ebene infolge schwächerer $(\text{BN})\pi$ -Wechselwirkungen geringere und das in der B^aN_3 -Ebene höhere Ladungsdichte erhalten. Die Abschirmung des B^c -Atoms der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe in 24 wird durch den Borazinring nicht gestört. $\Delta^{11}\text{B}^b$ beträgt nur -1,6 ppm. Dies spricht für eine in 22 angedeutete Verdrehung der $\text{C}_2\text{B}^b\text{N}$ -



gegen die $B^a N_2$ -Ebene, wie sie auch für das 'unsymmetrische' Diborylamin, $\{CH_2NCH_3\}_2B-NCH_3-B(CH_3)_2$, (vergl. B.II.2., S.53) diskutiert wird.

Die $\delta^{14}N$ -Werte der in Tab. 1 aufgeführten BN-Kettenverbindungen liegen zwischen dem für $(CH_3)_3Si-NCH_3-B(CH_3)_2$ und dem des Diborylamins 8, mit Ausnahme der Diazaborolidinderivate 10, 11 und 12. Folglich spricht auch $\delta^{14}N$ auf das N:B-Verhältnis im gleichen Sinne an wie $\delta^{11}B$. Die unerwartet hohe negative Substituentenverschiebung $\Delta^{14}N$ in 11 entspricht der für Diazaborolidinderivate schlechten Abschirmung der N-Atome. Sie wird als weiteres Indiz für eine starke Inanspruchnahme der freien Elektronenpaare an den N-Atomen auf Grund besserer π -Wechselwirkungen als in 7, 16 und 17 angesehen. Nur für 10 konnten zwei verschiedene Signale für den Si-N-B- und den B-N-B-Stickstoff entdeckt werden. Die chemischen Verschiebungen stützen die angenommenen Strukturen. Bedingt durch relativ große Halbhöhenbreiten der ^{14}N -Signale gelang es nicht, die für 5, 15 und 16 zu erwartenden zwei Signale voneinander zu trennen. Daher entsprechen die in Tab. 1 angegebenen Werte sicher nicht der wahren Lage der beiden Signalmaxima.

2.6.2 1H -NMR-Spektren

Die Zuordnung der 1H -NMR-Signale der vorstehend beschriebenen BN-Kettenverbindungen ist unproblematisch. Lage und Signalflächen entsprechen den vorgeschlagenen Strukturen. Die Einführung von $(CH_3)_2B$ -Gruppen in 4, 9 und 13 führt zu einer Tieffeldverschiebung fast aller CH_3 -Signale, wobei das 1H -NMR-Signal der $CH_3N(Si,B)$ -Gruppe am geringsten beeinflusst wird. Den Gesamteffekt kann man, wie die $\delta^{11}B$ - und $\delta^{14}N$ -Daten zeigen, mit einer zunehmenden Verarmung der Verbindungen an Elektronendichte interpretieren. Danach zählen 7, 11, 12, 17 und

in geringerem Maße auch 24 ebenso wie die Tetraorganyldibor-
 ylamine zu den elektronenarmen Aminoboranen. Interessant
 ist der Vergleich der B_3N_2 -Kette 7 mit Hexamethylborazin.
 Die Abschirmung der CH_3 -Protonen des zentralen B-Atoms und
 der beiden N-Atome in 7 entspricht praktisch der der CH_3 -
 Protonen des Borazins. Auch wenn in 7 das B:N-Verhältnis
 nicht wie im Borazin 6 1:1 beträgt, entkräftet dieser Be-
 fund ebenso wie das 1H -NMR-Spektrum der Kette 17 das Argu-
 ment einer durch Ringstromeffekte induzierten Tieffeldver-
 schiebung der CH_3 -Protonen in 6.

Der schon früher an einfachen CH_3B -Verbindungen studierte
 Zusammenhang zwischen $\delta^{11}B$ und der Abschirmung der BCH_3 -
 Protonen ⁵²⁾ gilt auch für kompliziertere Moleküle wie Abb. 2
 zeigt.

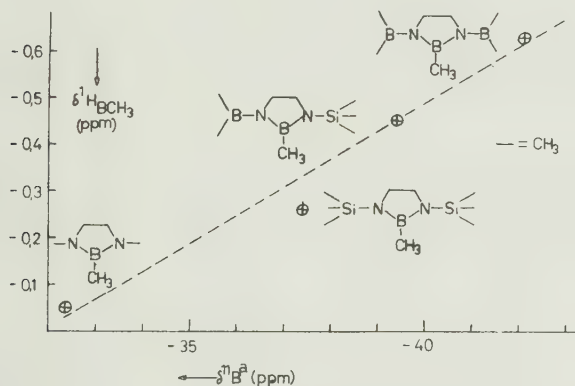


Abb. 2 δ^1H der CH_3-B^a -Gruppen von Diazaborolidinen als
 Funktion von $\delta^{11}B$

Das Auftreten von zwei 1H -NMR-Signalen bei Raumtemperatur
 für die BCH_3 -Protonen der Aminoborane $(CH_3)_2B-NHCH_3$ und
 $(CH_3)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ zeigt gehinderte Rotation um die B-N-
 Bindung an. Im Gegensatz dazu liefern mit Ausnahme von 24
 alle hier untersuchten Dimethylborylgruppen ein einziges
 Signal. Dieses spaltet bei 11 bereits bei $-20^\circ C$ im Verhält-
 nis 1:1 auf. Demzufolge ist die Rotation um die beiden exo-

Tab. 2 ^1H -NMR-Daten von Bor-Stickstoff-Ketten, asymmetrisch substituierten Borazinen und einigen Vergleichsverbindungen

Verbindung	δ_{SiCH_3} (ppm)	$\delta_{\text{SiNCH}_3\text{-B}}$ (ppm)	$\delta_{\text{BNCH}_3\text{-B}}$ (ppm)	$\delta_{\text{NBCH}_3\text{-N}}$ (ppm)	$\delta_{\text{B(CH}_3)_2}$ (ppm)	Lösungs- mittel
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3]_2\text{BCH}_3$	<u>4</u>	-0,13	-2,52	-0,28		CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-BCH}_3\text{-NCH}_3\text{-B(CH}_3)_2$	<u>5</u>	-0,18	-2,56	-0,40	-0,24	CH_2Cl_2
$\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3\text{-B(CH}_3)_2]$	<u>7</u>			-0,47	-0,59	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{N-Si(CH}_3)_3$	<u>9</u>	-0,12	-3,15 (NCH_2^-)	-0,26		CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{N-B(CH}_3)_2$	<u>10</u>	-0,18	-3,29 _M (NCH_2^-)	-0,55 (NCH_2^-)	-0,45	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{B-N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{N-B(CH}_3)_2$	<u>11</u>		-3,45	-0,63	-0,52	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{B-N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \text{N}]_2\text{BCH}_3$	<u>12</u>		-3,40	-0,60 -0,36 (CH_3B^c)	-0,48	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si-NCH}_3]_2\text{B}$	<u>13</u>	-0,08	-2,47			CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3]_2\text{B-NCH}_3\text{-B(CH}_3)_2$	<u>15</u>	-0,07	-2,55	-2,64	-0,29	CH_2CH_2
$(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}[\text{NCH}_3\text{-B(CH}_3)_2]_2$	<u>16</u>	-0,13	-2,56	-2,63	-0,37	CH_2CH_2
$\text{B}[\text{NCH}_3\text{-B(CH}_3)_2]_3$	<u>17</u>		-2,77	-2,77	-0,40	CH_2Cl_2

$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{B} - \text{N} - \text{B} - \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N} \quad \text{B} - \text{NCH}_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	28	-0,07	-2,53	-2,89 (para+ortho)	-0,48 ₃	CH ₂ Cl ₂
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{B} - \text{N} - \text{B} - \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{N} \quad \text{B} - \text{NCH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	24			-2,82 (para) -2,79 (ortho) -2,70 (exo) $\Delta\nu: 15 \text{ Hz}$	-0,53 -0,15 -0,40	CH ₂ Cl ₂
$ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{BNCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2 \end{array} $	6		-2,65	-2,85	-0,48 ₃ -0,12	CH ₂ Cl ₂ CCl ₄
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{B} - \text{N} - \text{N} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $			-2,56 -2,92	(-NCH ₃) (-NCH ₃) (-)	-0,05	CCl ₄
$ \begin{array}{c} \text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $			-2,50			CCl ₄ CCl ₄
$ (\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NCH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2 $	8			-2,75 -2,91	-0,20 -0,60	CH ₂ Cl ₂

zyklischen BN-Bindungen bei dieser Temperatur gehemmt. Die Aktivierungsenergie der Rotation wurde zu $E_A = 6,8 \pm 0,5$ kcal/Mol ermittelt (näheres s.S.259). Die beiden Signale der $(CH_3)_2B$ -Gruppe in 24 koaleszieren erst oberhalb von $130^\circ C$, was die auf S. 54 diskutierte, sterisch bedingte Hemmung der Rotation um die $B^a N$ -Bindung stützt. Bei $-68^\circ C$ spalten die 1H -NMR-Signale der Verbindung 13 im Verhältnis 1:2 auf. Gleiches gilt für 17. Danach friert die Rotation um die zentrale BN-Bindung eher ein als die der terminalen. Bei höheren Temperaturen ist die Rotation um die terminale und die zentrale BN-Bindung in Analogie zu $(CH_3)_2B-NCH_3-B(CH_3)_2$ und in Übereinstimmung mit nur schwachen BN- π -Wechselwirkungen nicht gehemmt.

2.7 Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Massenspektren der Verbindungen 5, 7, 10, 12, 15, 16, 17, 24 und 28 zeichnen sich durch sehr geringe Intensität des Molekülions oder in den meisten Fällen durch dessen Abwesenheit aus. Vergleichsweise intensiv sind hingegen Ionen der Masse M-15. Dies belegt den Elektronenmangelcharakter der BN-Ketten. Die Abspaltung einer B-ständigen CH_3 -Gruppe dürfte zur Ladungsstabilisierung eher geeignet sein, als die Abspaltung einer CH_3 -Gruppe von einem N-Atom. Für 7, 15, 16 und 17 ist das Auftreten von $B(CH_3)_3^+$ -Ionen typisch. Diese können sich aus dem Molekülion unter Bildung eines $(BN)_2$ -Vierrings abspalten. Die bevorzugte Bildung von zyklischen Zerfallsprodukten, wie sie z.B. in den Gleichungen (17) und (20) beschrieben sind, wurde auch bei der Pyrolyse von 7, 16 und 17 festgestellt. Beim massenspektrometrischen Zerfall bleiben die BN-Ringe jedoch stabil und übernehmen unter Protonierung die Ladung. Die hohe relative Intensität von Ionen der Masse, M-55 oder M-89 bei Sillylderivaten, insbesondere bei niedrigen Ionisierungsenergien, dienen hierzu als Beleg. Diese Fragmentierung konnte jedoch nur für 5 und 28 über metastabile Peaks abgesichert werden. So zerfällt das (M-15)-Ion von 5 gemäß (22) unter Abspaltung von $(CH_3)_3SiH$ in den Vierring 29, der als Ion der Masse M-89 bei 70 eV (I_{rel} : 24,5 %) auftritt.

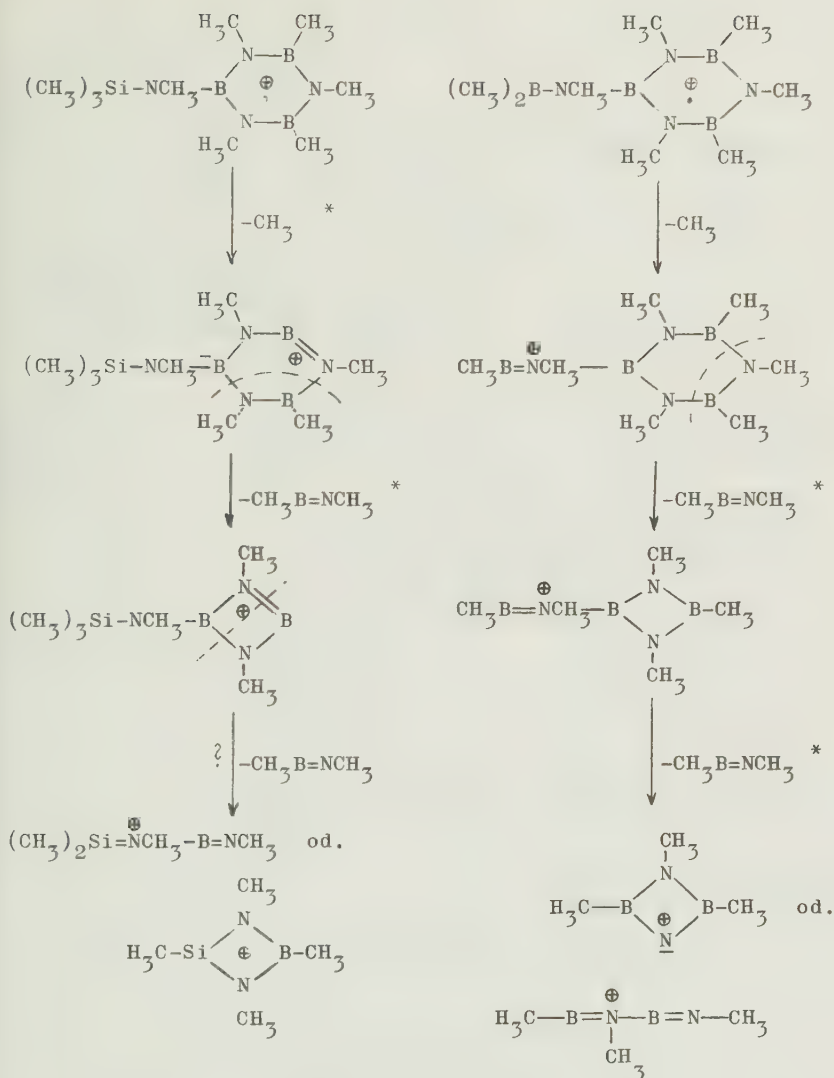
Der Verlust von $(\text{CH}_3)_2\text{B-}$, $\text{CH}_3\text{B-}$ und $\text{CH}_3\text{-}$ Gruppen unter Ladungsübernahme durch das verbleibende Ringskelett ist teilweise durch metastabile Übergänge abgesichert. Der Zerfall des Rings erfolgt unter Abspaltung von Aziridin 30 und Bildung des durch metastabilen Übergang gesicherten Ions $\text{CH}_3\text{BNBCH}_3$ 31 ($I_{\text{rel.}}$: 91,5 %). Das homologe Ion, $\text{H}_3\text{C-B=P}^+=\text{B-CH}_3$, wurde beim massenspektrometrischen Zerfall der (Phosphin-amino)boran-Kette 16 (s.B.V. 2.10 S.127) entdeckt. Ionen dieser Zusammensetzung sind offensichtlich gut stabilisiert.

Mit steigendem Si-Gehalt der BN-Verbindungen übernimmt das $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$ -Ion die Rolle des Basissignals. Weiterhin wird aber wie in 7, 17 und 24 $\text{B}(\text{CH}_3)_3^+$ neben $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ beobachtet. Beide können in Analogie zu (16) durch intramolekulare Methylgruppenübertragung entstehen*. $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$ Gruppen sind in der Lage, bei den Verbindungen 5 und 28 das Mutterion geringfügig zu stabilisieren, während es bei den entsprechenden bor-lylierten Verbindungen nicht oder sehr schwach auftritt.

Die substituierten Borazine 24 und 28 zeichnen sich durch eine Fragmentierung aus, bei der unter Abspaltung monomerer Borazin-Einheiten Ringverengungen stattfinden. Dabei bleiben die $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-}$ und die $(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-}$ Gruppe als Substituenten erhalten. Schema 2 zeigt die durch metastabile Übergänge fast vollständig gesicherte Fragmentierung.

In Tab. 3 finden sich alle aufgefundenen Fragmentionen. Die Zuordnung wird durch Vergleich von berechneten und beobachteten Isotopenmustern wesentlich erleichtert.

*) Analog erfolgt der massenspektrometrische Zerfall von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ unter intramolekularer Bildung des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4^+$ -Ions (56).



Schema 2: Fragmentierungsschema von 24 und 28

^{*}): durch metastabile Übergänge gesichert

Tab. 3 Massenspektren der BN-Ketten 5, 7, 11, 15, 16, 17
24 und 28*

Fragmentationen von 5

m/e ^{b)}	relat. 20eV	Intens. 70eV	Isotop. ^{a)} muster	Zuordnung
198	5,2	3,0	B ₂	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\overset{\oplus}{\text{NCH}_3}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$
183	100,0	100,0	B ₂	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\overset{\oplus}{\text{NCH}_3}=\text{BCH}_3$
167		3,0	B ₂	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \oplus \\ \text{N}-\text{Si} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $ od. $\text{H}_2\text{C}=\text{SiCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{B}=\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
164	4,5	3,5	B ₃	$(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3$ <u>6</u>
150		6,0	B ₃	<u>6</u> - 15
143	3,5	2,5	B	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\cdot}{\text{NCH}_3}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$
128	9,0	24,0	B	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\overset{\oplus}{\text{NCH}_3}=\text{BCH}_3$
109	8,0	24,5	B ₂	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{B}-\text{N}=\text{CH}_2 \\ \quad \diagup \quad \oplus \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{B} \quad \quad \quad \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
112		6,5	B ₂	?
95		3,5	B ₂	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B}-\text{N}-\text{B}-\text{CH}_3 \\ \quad \diagup \quad \oplus \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{N} \quad \quad \quad \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
73	5,5	36,5	Si	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{\oplus}$
59		5,5	Si	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}^{\oplus}$
56	4,0	4,5	B	$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\oplus}$
45		4,5	Si	$\text{H}_3\text{CSiH}_2^{\oplus}$
41		5,5	B	$(\text{CH}_3)_2\text{B}^{\oplus}$

*) beachte a)b) auf Seite 65

Metastabile Übergänge

Signal	Übergang
167	$198^+ \longrightarrow 183^+ + 15$
182	$183^+ \longrightarrow 182^+ + 1$
65	$183^+ \longrightarrow 109^+ + 74$

Fragmentationen von 7

m/e ^c	relat. 20 eV	Intens. 70 eV	Isotop. muster	Zuordnung
165	3,0	32,0	B ₃	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\overset{\oplus}{\text{N}}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]=\text{CH}_2$
151	7,0	43,0	B ₃	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\overset{\oplus}{\text{NCH}_3} = \text{BCH}_3$
139	9,0	64,5	B ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\overset{\oplus}{\text{NCH}_3} = \text{CH}_2$
124	10,0	65,5	B ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\overset{\cdot}{\text{N}}=\text{CH}_2$
111	4,5	52,5	B ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\overset{\oplus}{\text{NCH}_3}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$
109		39,5	B ₂	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \diagdown \\ \diagdown \text{B} \diagup \end{array} \text{N}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
97	11,0	79,0	B ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$
95	8,5	62,5	B ₂	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{B}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \end{array} $
70	16,0	100,0	B ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\overset{\oplus}{\text{NCH}_3}$
56	22,0	84,5	B ₁	$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\oplus}$
41	20,0	94,0	B ₁	$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\oplus}$
27		24,0	B ₁	$\text{CH}_3\text{BH}^{\oplus} ?$

Fragmentierung von 11

m/e	relat. Intens.			Isotop.	Zuordnung
	15eV	20eV	70eV		
164	8,5	5,5	11,5	B ₃	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}^+-\text{B}(\text{CH}_3)_2$
149	12,0	18,0	77,5	B ₃	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}^+-\text{BCH}_3$
124	100,0	53,5	34,5	B ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}^+-\text{N}-\text{H}$
123	2,0	4,0	5,5	B ₂	124 ⁺ -1 (ohne H)
109	73,0	100,0	100,0	B ₂	$\text{H}-\text{N}^+-\text{BCH}_3$
107			5,5		2 ⁺ -Ion, Ion/2 = 53,5
83	29,0	37,0	57,5	B ₂	$\text{H}-\text{N}^+-\text{N}$ od. $\text{H}_2\text{N}-\text{BCH}_3-\text{NH}^+=\text{BCH}_3$
66		18,5	91,5	B ₂	$\text{H}_3\text{CB}^+=\text{N}=\text{BCH}_3$ od. $\text{HN}=\text{B}-\text{NCH}_3^+=\text{BCH}_3$
41		14,0	29,0	B ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{B}$

Metastabile Übergänge

Signal	Übergang
79,5	149 ⁺ → 109 ⁺ + 40
77,0	164 ⁺ → 109 ⁺ + 55
40,0	109 ⁺ → 66 ⁺ + 43

Massenspektrum von 15

m/e	relat. Intens		Isotop.	Zuordnung	
	70eV	20eV	muster		
270	100,0	100,0	B ₂	$[(CH_3)_3Si-NCH_3]_2B-NCH_3$	$\oplus = BCH_3$
215	24,0	13,0	B ₁	$[(CH_3)_3Si-NCH_3]_2B$	$\oplus$
199	22,5	12,5	B ₁	C ₇ H ₂₀ BN ₂ Si ₂	
198	16,0		B ₂	C ₇ H ₂₂ B ₂ N ₃ Si	
182	37,5		B ₂		$(CH_3)_2Si=NCH_3-B \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} B-$
167	10,0		B ₂	C ₆ H ₁₇ B ₂ N ₂ Si	$\begin{smallmatrix} CH_2 \\ \\ N \\ \oplus \\ -B \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} Si- \end{smallmatrix}$
141	11,0		B ₁		$\begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \\ \oplus \\ -B \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} Si- \end{smallmatrix}$
127	13,5		B ₁	$-B \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \\ \oplus \\ Si \end{smallmatrix}$ od.	$-B \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \\ \oplus \\ Si- \end{smallmatrix}$
88	12,0			(CH ₃) ₄ Si [⊕]	
73	78,0			(CH ₃) ₃ Si [⊕]	
59	21,0			(CH ₃) ₂ SiH [⊕]	
56	12,0		B ₁	(CH ₃) ₃ B [⊕]	
45	12,0			(CH ₃)SiH ₂ [⊕]	
28	12,0		Si ₁	Si	

- a) Die Zuordnung der Massensignale wird durch die Isotopenmuster, bedingt durch die Gegenwart von 20% ¹⁰B und 80% ¹¹B, für Fragmente mit 1,2,3 bzw. 4 Boratomen wesentlich erleichtert, führt jedoch meistens nicht zu eindeutigen Strukturvorschlägen.
- b) Massenzahl bezogen auf das Isotop ¹¹B.

Massenspektrum von 16

m/e	relat. Intens.		Isotop. muster	Zuordnung
	70eV	20eV		
238	14,5	6,0	B ₃	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}^{\oplus} \begin{cases} \text{NCH}_3=\text{BCH}_3 \\ \text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{NCH}_3-\text{B}^{\oplus}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$
198	100,0	100,0	B ₂	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}^{\oplus} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{matrix} \text{BCH}_3$ oder $\begin{matrix} & \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{N} & \\ / & \oplus & \backslash \\ \text{H}_3\text{CB} & & \text{BCH}_3 \\ & & \\ \text{H}_3\text{CN} & \text{Si} & \text{NCH}_3 \\ & (\text{CH}_3)_2 & \end{matrix}$
182	46,0	29,5	B ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{NCH}_3-\text{B}^{\oplus} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{BCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
167	14,5	6,0	B ₂	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}^{\oplus}$
164	16,0		B ₃	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{B}_3\text{N}_3^{\oplus}$
143	37,5	15,0	B ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{B}^{\oplus}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
127	19,0	6,0	B ₁	$\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{B} & \text{N}^{\oplus} \\ / \quad \backslash & / \quad \backslash \\ \text{N} & \text{Si} & (\text{CH}_3)_2 \\ & & \\ \text{CH}_3 & & \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & \\ & \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{B} & \text{Si}^{\oplus} \\ & \backslash \\ & \text{N} \\ & \end{matrix}$
88	47,0	27,5		$(\text{CH}_3)_4\text{Si}^{\oplus}$
73	61,5	18,5		$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^{\oplus}$

Massenspektrum von 16

m/e	relat. Intens.		Isotop. muster	Zuordnung
	70eV	20eV		
71	18,0	34,0	B ₁	C ₂ H ₈ BN ₂ ⁺
59	26,5	84,0	B ₁	(CH ₃) ₂ SiH ⁺
56	88,0	84,0	B ₁	(CH ₃) ₃ B ⁺
43	50,5	21,0		(CH ₃)Si ⁺
41	25,0		B ₁	(CH ₃) ₂ B ⁺
28	24,0			Si ⁺ oder N ₂ ⁺

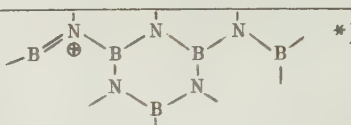
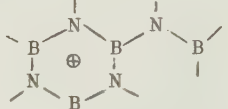
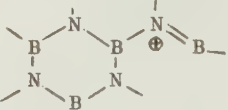
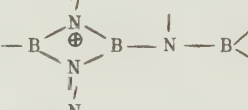
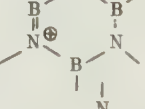
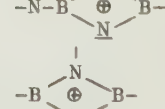
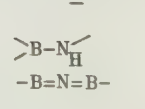
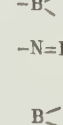
Metastabile Übergänge

Signal		Übergang	
gef.	ber.		
167,0	167,2	198 ⁺	→ 182 ⁺ + 16
103,5	103,0	167 ⁺	→ 127 ⁺ + 40

Massenspektrum von 17

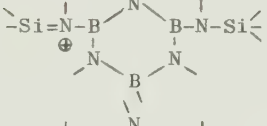
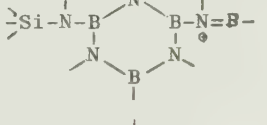
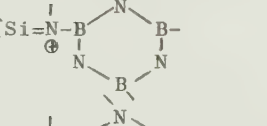
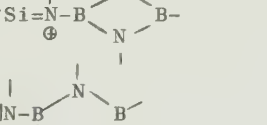
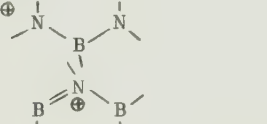
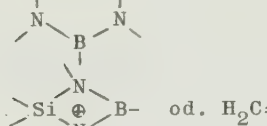
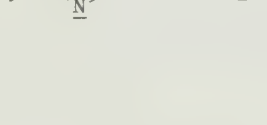
m/e	relat. Intens.		Isotop. muster	Zuordnung
	70eV	20eV		
206	50,0	100,0	B ₄	(CH ₃) ₂ B-NCH ₃ -B ⁺ $\begin{array}{l} \text{NCH}_3=\text{BCH}_3 \\ \text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
192	9,5	12,5	B ₄	C ₇ H ₂₂ B ₄ N ₃
166	7,5	13,5	B ₃	(CH ₃) ₂ B-NCH ₃ -B ⁺ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{BCH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
164	35,5	13,5	B ₃	C ₆ H ₁₇ B ₃ N ₃
151	11,0		B ₃	C ₅ H ₁₆ B ₃ N ₃ ⁺
150	29,0	10,0	B ₃	H ₃ CB=NCH ₃ -B ⁺ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{CB}=\text{NCH}_3 \quad \text{B-CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
135	13,0		B ₃	C ₄ H ₁₂ B ₃ N ₃
126	20,0	23,0	B ₂	C ₄ H ₁₄ B ₂ N ₃
95	14,0		B ₂	H ₃ C-B ⁺ $\begin{array}{c} \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{B-CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
83	35,0	20,0	B ₁	C ₃ H ₈ BN ₂
71	25,0	86,5	B ₁	C ₂ H ₈ BN ₂ ⁺
66	13,0		B ₂	CH ₃ -B ⁺ $\begin{array}{c} \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{B-CH}_3 \\ \\ \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Massenspektrum von N,N',N''-Trimethyl-B,B'-Dimethyl-B''-[N-(dimethylboryl)methylamino]borazin und weiterer Pyrolyse-Produkte von 17

m/e	rel. Int. (%)			Isotopen	Zuordnung
	15eV	20eV	70eV	muster	
260 259 258 257 256	11,0		12,5	B ₅	 *)
220 219 218 217	3,5	2,5	3,0	B ₄	
205 204 203 202	100	100	100	B ₄	
165 164 163	8,5	7,0	4,5	B ₃	
150 149 148	2,5	9,0	21,5	B ₃	
109 108 107		2,0	8,0	B ₂	
95 94 93 71 70 66	11,0	2,0	15,0	B ₂	
56 55 54 53 41 40	14,0	17,0	6,0	B ₁	

*) — = CH₃

Massenspektren von N,N',N"-Trimethyl-B,B'-Dimethyl-B"-
[N-(trimethylsilyl)methylamin]borazin und weiterer Py-
rolyseprodukte von 28

m/e	rel. Int. (%)			Isotopen- muster	Zuordnung
	15eV	20eV	70eV		
339 338 337			1,0	B ₃	
324 323 322			1,7	B ₃	
292 291 290 289		1,0	3,5	B ₄	
252 251 250 249		71,0	15,0	B ₃	
237 236 235 234		100,0	100,0	B ₃	
182 181 180			6,5	B ₂	
179 178 177 176		7,0	10,0	B ₃	
150 149 148 147		4,0	5,0	B ₃	
127 126			2,5	B ₁	 od. $\text{H}_2\text{C}=\text{Si}-\text{N}-\text{B}$

B. IV. (Phosphinoamino)-, (Phosphinylamino)-, (Thiophosphinylamino)- und (Phosphorylamino)silane

B.IV.1 Einleitung

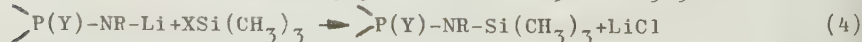
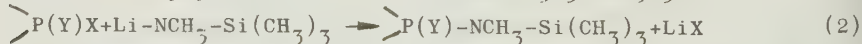
Die Spaltung der Si-N-Bindung von Silazanen durch Phosphorhalogenide und Organohalogenphosphine wird erstmals von ANDERSON ⁵⁷⁾ erwähnt. Zahlreiche Verbindungen mit P-N-P- und P-N-Si-Gerüst sind auf diese Weise zugänglich geworden ⁵⁸⁻⁶¹⁾. Im Rahmen dieser Arbeit sind N-Silyl-monophosphazane nicht nur als Ausgangssysteme zur Darstellung von Verbindungen mit P-N-B-Gruppierung (s.B.V. und B.VI.) über die Silazanspaltung, sondern auch als Vergleichssubstanzen hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften von besonderem Interesse.

Nachfolgend werden spektroskopische und chemische Eigenschaften einiger (Phosphinoamino)-, (Phosphinylamino)-, (Thiophosphinylamino)- und (Phosphorylamino)silane diskutiert.

B.IV.2 Beschreibung der Ergebnisse

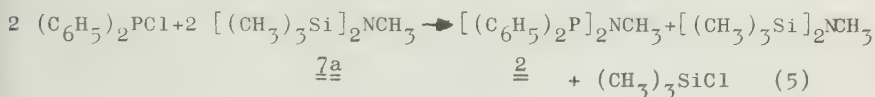
2.1 Der Aufbau des P-N-Si-Gerüsts

Wie zur Synthese von (Silylamino)boranen (vgl.B.I. S. 6) und N-silylierten B-N-Ketten ³⁶⁾ bewährt sich auch zum Aufbau des P-N-Si-Gerüsts die einfache Spaltung von Heptamethyl- und Hexamethyldisilazan gemäß Gleichung (1). Metallierte Aminosilane bzw. Aminophosphine können jedoch ebenfalls erfolgreich gemäß (2) - (4) eingesetzt werden.

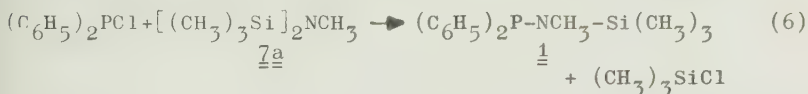


2.2 (Phosphinoamino)silane

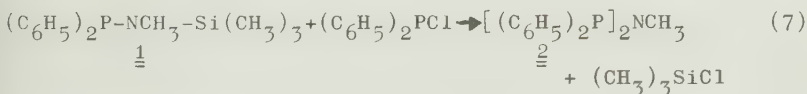
BECKE-GOEHRING und WUNSCH⁶²⁾ untersuchten erstmals das Verhalten von Phosphorhalogeniden gegenüber Bis(trimethylsilyl)-amin 7b. Heptamethyldisilazan 7a setzte KEAT⁶⁰⁾ zur Darstellung des N-[(Diphenylphosphino)methylamino]trimethylsilans 1 mit äquimolaren Mengen $(C_6H_5)_2PCl$ um, konnte aber nur das nach (5) gebildete Diphosphazan 2 fassen. Die zur gleichen



Zeit durchgeführten eigenen Versuche erbrachten hingegen nach (6) in einstdg. Reaktion bei 25°C 25% 1 neben 15% 2.

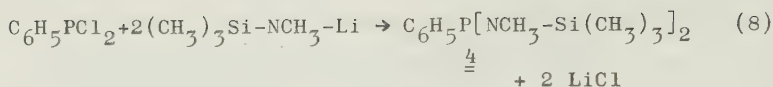


25% 2 und 50% 1 ließen sich bei einstdg. Erhitzen auf 140°C isolieren. Das Molverhältnis 1:2 verschiebt sich von 5:3 bei 20°C nach 2:1 bei 140°C, d.h. Reaktion (6) scheint stärker temperaturabhängig als die Reaktion



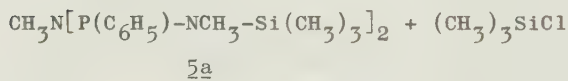
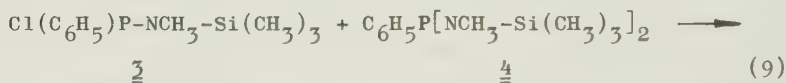
In ungleich besserer Ausbeute fällt 1 gemäß (2) und (4) an⁶⁰⁾. Die Reaktion von $C_6H_5PCl_2$ mit Heptamethyldisilazan im Molverhältnis 1:1 führt nur in mäßigen Ausbeuten zum reinen (Phosphinoamino)silan $Cl(C_6H_5)P-NCH_3-Si(CH_3)_3$, 3. Verbindungen dieser Zusammensetzung führen leicht unter weiterer $(CH_3)_3SiCl$ -Abspaltung zu PN-Polymeren oder Phosphetidinen⁵⁴⁾⁶⁰⁾. Die Substitution des Cl-Atoms in 3 durch eine weitere Silylamino-gruppe nach (1) gelang nicht.

Zur Darstellung N-silylierter Diaminophosphine eignet sich hingegen die von SCHERER und KLUSMANN⁶³⁾ angewendete Umsetzung von Organodihalogenphosphinen mit metallierten Silylaminen gemäß (3). Bis[N-(trimethylsilyl)methylamino]phenylphosphin 4 entsteht in 60 proz. Ausbeute nach (8). Neben



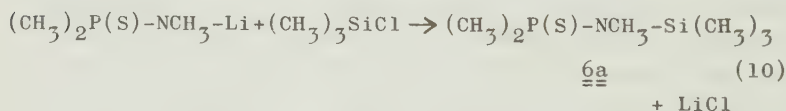
2% des (Silylamino)phosphins 3 kann außerdem ein bei 157°C im Hochvakuum flüchtiges Produkt (18%) mit P(III)-N-P(V)-Gerüst isoliert werden.

Analytisch handelt es sich um ein $\text{CH}_3\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 5a. ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten sind mit dieser Formulierung nicht im Einklang; besser, wenngleich nicht völlig widerspruchsfrei entsprechen sie dem Isomeren 5b. Die Verbindung kann sich gemäß (9) bilden, wobei 5a in 5b umlagert (vgl. Gl. (20) S. 81).

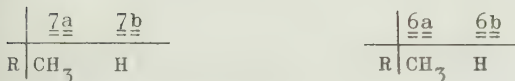
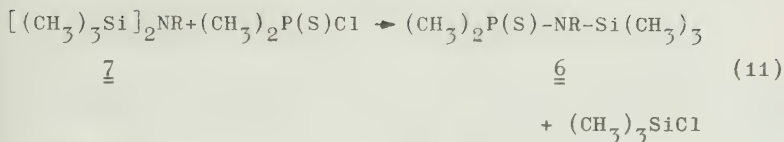


2.3 (Thiophosphinylamino)silane

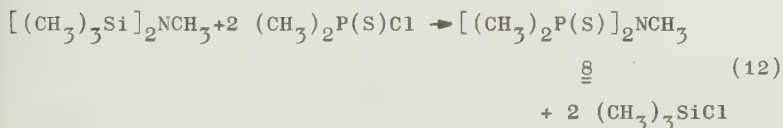
Die Addition von Schwefel an (Phosphinoamino)silane führt zu (Thiophosphinylamino)silanen. [N-(Dimethylthiophosphinyl)-methylamino]trimethylsilan 6⁶⁴) bildet sich bei der Reaktion von N-lithiiertem Dimethylthiophosphinsäuremethamid und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gemäß (10) in 55% Ausbeute. Praktisch quantitativ



fallen 6a und 6b bei der Spaltung der SiN-Bindung von Hepta- bzw. Hexamethyldisilazan mit $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)Cl}$ nach Gleichung (11) an. Die doppelte SiN-Spaltung im Sinne von (5) oder (7) kann fast vollständig unterdrückt werden, wenn sofort nach Mischen der Reaktanden zum Sieden erhitzt und nach Absinken der Siedetemperatur auf ca. 70°C (57°C = Sdp. von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) die destillative Trennung der Endprodukte angeschlossen wird. Bei

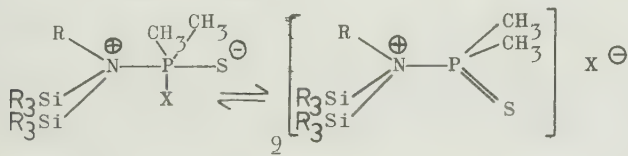


niedrigen Reaktionstemperaturen (20°C-50°C) entsteht das Diphosphazan 8, das quantitativ nach (12) bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)Cl}$ mit 7a im Verhältnis 2:1 entsteht *. Diese Befunde deuten an, daß Diphosphazane eine hohe Bildungstendenz haben und die nach (11) entstehenden (Thiophosphinyl-amino)silane 6a und 6b bei Raumtemperatur gegenüber



$(\text{CH}_3)_2\text{P(S)Cl}$ reaktiver als die Disilylamine 7a und 7b sind. Der selektiven SiN-Spaltung in 6a und 6b kommt bei 140°C nur noch untergeordnete Bedeutung zu. Das Ergebnis spricht gegen die beim Übergang von Si-N-Si-Systemen zu P-N-Si-Systemen gefundenen Abnahme der Basizität am N-Atom ⁶⁶⁾. Darüber hinaus spielt der sterische Faktor eine Rolle, da 7b viermal rascher als 7a reagiert.

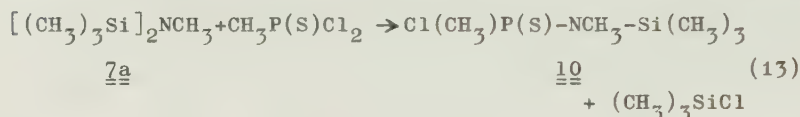
Das oft diskutierte Modell eines Additions-Eliminierungsprozesses ⁴⁸⁾ beschreibt die SiN-Spaltung befriedigend. So läßt sich die raschere Reaktion von 7a im Vergleich zu 7b auf die sterisch begünstigte Adduktbildung nach 9 zurückführen.



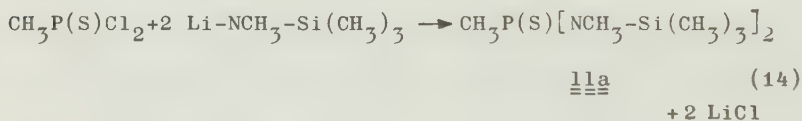
* 8 wurde bereits durch Schwefelanlagerung an Bis(dimethylphosphino)methylamin gewonnen ⁶⁵⁾.

Die nachfolgende Eliminierung ist u.a. auch abhängig von der Art der P-X-Bindung. So erfolgt eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man X = Cl gegen X = Br ersetzt. Dies belegt die im Vergleich zur P-Cl geringere Stärke der P-Br-Bindung.

Im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ reagiert $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ mit dem Disilazan 7a viel langsamer. Im Molverhältnis 1:2, 20 Std. unter Rückfluß erhitzt, gewinnt man nur 30% des [N-(Chloromethylthiophosphonyl)methylamino]trimethylsilans 10 gemäß (13). Die Substitution des Cl-Atoms in 10 durch eine weitere



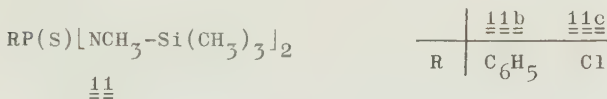
Silylaminogruppe via SiN-Spaltung gelingt unter diesen Bedingungen nicht. Erfolgreich verläuft dagegen die Einführung zweier Silylreste als Substituenten am Thiophosphonyl-Phosphor, wenn Lithium-N-trimethylsilylmethylamid mit $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ gemäß (14) umgesetzt wird. Neben wenig 10 erhält



man fast 50% Bis[N-(trimethylsilyl)methylamino]methylphosphin-P-sulfid 11a, das nur partiell kristallisiert. Nach Siedepunkt, ^{31}P -NMR-Spektrum und chemischer Zusammensetzung unterscheiden sich der feste und flüssige Anteil nicht, Nur das ^1H -NMR-Spektrum veranlaßt, ein Gemisch von Konformationsisomeren anzunehmen, wobei die drei auftretenden Signalgruppen für die P-, N- und Si-gebundenen CH_3 -Gruppen stets dem geforderten Flächenverhältnis 1:2:6 entsprechen. Der flüssige Anteil enthält laut ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges Isomer (s.S.82).

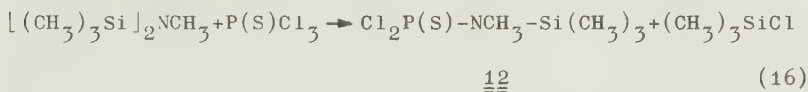
Analog zu Reaktion (14) sind zwei weitere Verbindungen mit Si-N-P^V-N-Si-Skelett 11b und 11c darstellbar, die sich da-

durch von 11a unterscheiden, daß die Methylgruppe am P-Atom durch eine Phenylgruppe bzw. durch ein Chloratom ersetzt ist. 11b entsteht in guter Ausbeute auch durch Oxidation des auf S.72 beschriebenen Bis(N-silylamino)phosphins 4 mit Schwefel. Die Konstitution von 11b und 11c folgt ein-

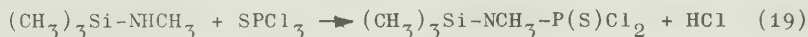
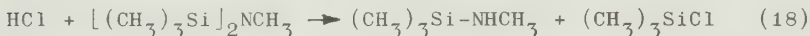


deutig aus den NMR-Spektren.

P(S)Cl₃ reagiert mit Heptamethyldisilazan 7a bei Raumtemperatur im Gegensatz zu Literaturangaben⁶⁰⁾ nicht. Auch bei 140°C ließen sich nach zehn Std. nur 10-15% Cl₂P(S)-NCH₃-Si(CH₃)₃ 12 isolieren. Wenige Tropfen Wasser führen jedoch bereits bei Raumtemperatur in einer heftigen Umsetzung gemäß (16) quantitativ zu 12. Die Reaktionsfolge (17) bis (19)

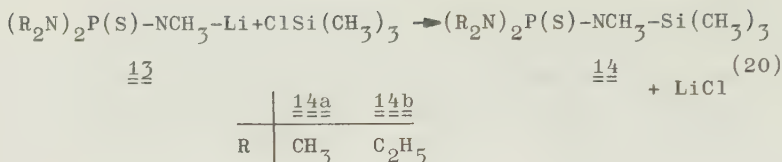


erklärt den katalytischen Einfluß von H₂O. Dabei wird deutlich, daß es sich um eine Säure-katalysierte Reaktion handelt, denn die Zugabe von HCl sollte die gleiche Wirkung haben.



2.4 (Thiophosphorylamino)silane

(Diaminothiophosphorylamino)silane waren bisher nur als Derivate des Diazaphospholidins⁶⁷⁾ bekannt. Zu [Bis(dialkylamino)thiophosphorylamino]trimethylsilanen 14 gelangt man über die metallierten Trisaminophosphinsulfide 13a und 13b durch Reaktion mit (CH₃)₃SiCl nach (20). Die Abspaltung von



LiCl erfolgt erst nach Erhitzen auf ca. 100°C. Die Verbindungen 14a und 14b kristallisieren bei Raumtemperatur in farblosen Nadeln und sind in Toluol, Benzol und CH₂Cl₂ gut löslich.

2.5 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

2.5.1 Protonenspektren

Die Zuordnung der Signale der in Tab.1 aufgeführten Verbindungen bereitet bis auf zwei Ausnahmen keine Schwierigkeiten. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit den berechneten überein. Die Beträge der Kopplungskonstanten für geminale und vicinale Kopplung, ²J_{PCH} und ³J_{P_{NCH}} liegen im Erwartungsbereich von 13-14 Hz ⁶⁸⁾ und -11-12 Hz ⁶⁸⁾. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen ⁶⁷⁾ findet man eine deutliche Zunahme von ³J_{P_{NCH}} beim Übergang von dreifach- zu vierfachkoordiniertem Phosphor. In den (Phosphino-amino)silanen 1, 3, 4 und 5 treten Fernkopplungen mit Beträgen von 1-2 Hz auf, die in anderem Zusammenhang diskutiert werden (vgl. B. VIII.).

Darüber hinaus beobachtet man bei gleichbleibender Koordinationszahl des Phosphors einen praktisch linearen Anstieg der vicinalen Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der Anzahl n der an den Phosphor gebundenen Cl-Atome in Cl_n(R)_{2-n}P(X)-NCH₃-Si(CH₃)₃. Abb.1 zeigt außerdem, daß diese lineare Beziehung nur wenig dadurch gestört wird, daß R = CH₃ gegen C₆H₅ und X = S gegen O ausgetauscht wird. Ein vergleichbarer, fast linearer Zusammenhang besteht zwischen der chemischen Verschiebung der NCH₃-Protonen und der Anzahl n der Cl-Atome in

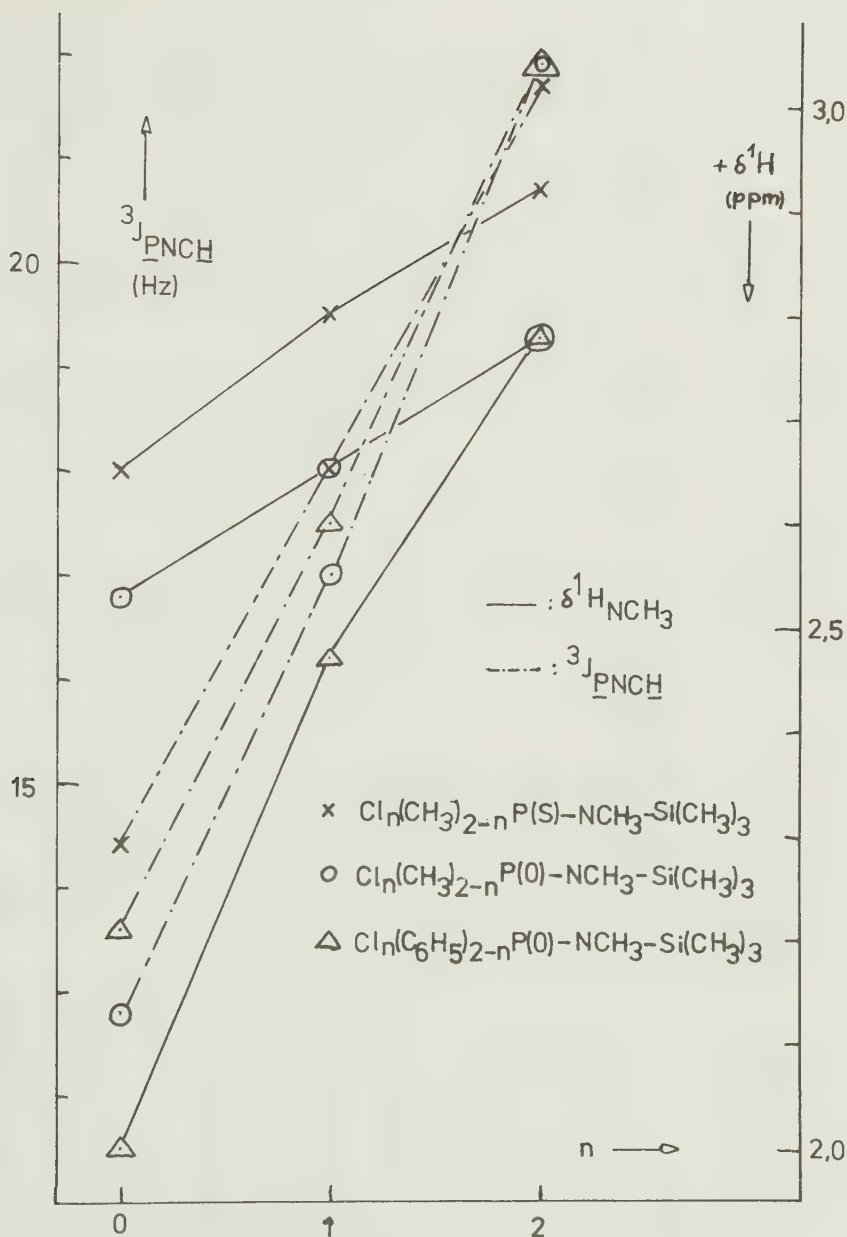


Abb 1. Einfluß der Chlor-Substitution auf $^3J_{\text{PNCH}}$ bzw. auf $\delta^1\text{H}_{\text{NCH}_3}$ in $\text{Cl}_n(\text{R})_{2-n}\text{P}(\text{X})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Tab. 1 ^1H -, ^{31}P - und ^{14}N -NMR-Daten von Verbindungen mit P^{III} -N-Si- und P^{V} -N-Si-Gerüst f)

Verbindung	$\delta_{\text{PR}}(\text{R}_2)$ (ppm)	$^3\text{J}_{\text{PCH}}$ (Hz)	δ_{NR}' (ppm)	$^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ (Hz)	δ_{SiCH_3} (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	Lösungs- mittel
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁶⁰⁾	<u>1</u> $\bar{=}$ -7,30 _M		-2,35 _D	5,0	-0,27 _S	-48,7	315	CH_2Cl_2
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁵⁴⁾	<u>2</u> $\bar{=}$ -7,40 _M		-2,39 _D	7,0	-0,28 _S ^{a)}	-135,0		CH_2Cl_2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	<u>4</u> $\bar{=}$ -7,25 _M		-2,55 _D	4,3	-0,23 _D ^{b)}	-74,4		CH_2Cl_2
$\text{CH}_3\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	<u>5</u> $\bar{=}$ -7,35 _M	(5,2)	-2,70 _M (4,2)	?	-0,25 _D ^{c)} -0,07 _S ^{d)}	-38,8 _D ^{d)} -90,8 _D		CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	<u>6b</u> $\bar{=}$ -1,79 _D	13,0	-6,25 _M		-0,24 _S	-54,6		CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	<u>6a</u> $\bar{=}$ -1,75 _D	12,8	-2,65 _D	14,4	-0,31 _S	-61,4	284	CH_2Cl_2
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁵⁴⁾	<u>10</u> $\bar{=}$ -2,23 _D	14,4	-2,77 _D	18,0	-0,37 _S	-89,2		CH_2Cl_2
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁵⁰⁾	<u>12</u> $\bar{=}$		-2,92 _D	21,7	-0,43 _S	-60,3	293	CH_2Cl_2
$\text{CH}_3\text{P}(\text{S})[\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	<u>11a</u> $\bar{=}$ -1,77 _D	13,3	-2,53		-0,30	-74,0		
		18,0	-2,60 _D	14,3	-0,20 _S			CH_2Cl_2
		18,0	-2,40		-0,07	-73,1		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})[\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	<u>11b</u> $\bar{=}$ -7,35 _M		-2,52 _D	13,8	-0,22 _S	-69,3	306	CH_2Cl_2
	<u>11c</u> $\bar{=}$ -7,75 _M							
$\text{ClP}(\text{S})[\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	<u>11c</u> $\bar{=}$		-2,72 _D	18,1	-0,29 _S	-81,7	310	CH_2Cl_2

$[(CH_3)_2N]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ^{14a}	-2,52 _D	11,9	-2,48 _D	12,9	-0,30 _S	-78,8	C_6H_6
$[(C_2H_5)_2N]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ^{14b}	-1,10 _T ^{e)} -3,10 _{DQ}	12,0	-2,57 _D	12,5	-0,31 _S	-75,6	CH_2Cl_2 C_6H_6
$(CH_3)_2P(O)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ¹⁵	-1,37 _D	13,0	-2,53 _D	12,8	-0,22 _S	-44,8	CH_2Cl_2
$Cl(CH_3)P(O)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ⁵⁴⁾	-1,90 _D	14,0	-2,65 _D	17,0	-0,30 _S	-48,5	CH_2Cl_2
$Cl_2P(O)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ¹⁷			-2,78 _D	21,9	-0,33 _S	-16,2	CH_2Cl_2

a) J_{PNSiCH} : 2,0 Hz; b) J_{PNSiCH} : 1,6 Hz; c) J_{PNSiCH} : 0,75 Hz; d) J_{PNP} : 82 Hz; e) J_{HCH} : 6,5 Hz;

f) δ^1H bez.a. TMS, $\delta^{31}P$ bez.a. ext. 85%ig. H_3PO_4 , $\delta^{14}N$ bez.a. ext.gesätt. $NaNO_3$ g) nicht analytisch
rein isoliert

$\text{Cl}_n(\text{R})_{2-n}\text{P}(\text{X})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (vgl. Abb. 1). Mit steigender Chlor-Substitution nimmt die Abschirmung der NCH_3 -Protonen ab. Diesen Trend fanden MARVEL und MARTIN auch für Verbindungen mit PSCH_3 - und POCH_3 -Gruppierung ⁶⁹⁾ *. Von besonderem Interesse für die in Kap. B.VIII. entwickelten Vorstellungen über die Kopplungstransmission in den untersuchten PN-Verbindungen ist der Zusammenhang von $\delta^1\text{H}(\text{NCH}_3)$ und $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$. Mit zunehmender Chlor-Substitution steigt der Betrag der vicinalen Kopplung an, während die

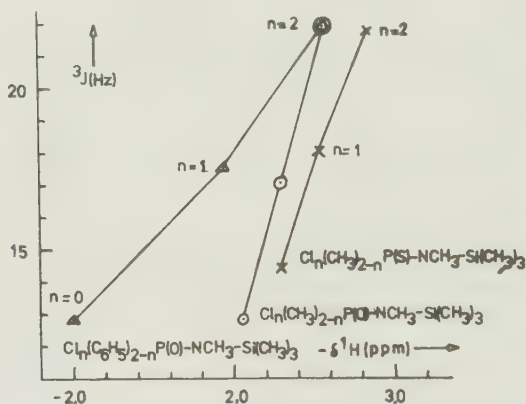


Abb. 2: $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ als Funktion von $\delta^1\text{H}(\text{NCH}_3)$

Abschirmung der NCH_3 -Protonen deutlich geringer wird. Stellt man Meßungenauigkeiten wegen der Lösungsmittelabhängigkeit der ^1H -Verschiebungen in Rechnung, so ergibt sich eine praktisch lineare Korrelation beider Größen (vgl. Abb. 2). Diese Befunde stützen die auf S. 178 diskutierte Hypothese über eine Zunahme der vicinalen Kopplungskonstanten in $\text{R}_2\text{P}(\text{X})-\text{NCH}_3\text{Y}$ mit Verstärkung der π -Akzeptorqualität des Phosphors, bzw. verbesserter (dp) π -Wechselwirkungen in der PN-Bindung ^{**}. Diese kann in den vorliegenden Verbindungen durch Verminderung der Elektronendichte am Phosphor wegen des induktiven Effek-

^{*}) ähnliches gilt für $[\text{Cl}_{6-n}(\text{CH}_3)_n\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ ⁵⁴⁾.

^{**}) (dp) π -Wechselwirkungen postulieren auch COWLEY und Mitarbeiter ²⁹⁾ in substituierten Aminophosphinen aufgrund gehinderter Rotation um die P-N-Bindung bei tiefen Temperaturen.

tes der P-ständigen Cl-Atome erhöht werden. Der Phosphor kompensiert einen Teil des Elektronendichteverlustes durch verstärkte Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs über eine (dp) π -Bindung. Analog zu der für Aminoborane gefundenen Beziehung zwischen ^1H der NCH_3 -Protonen und $\delta^{14}\text{N}$ ¹⁶⁾ läßt sich der Abschirmungsverlust der N-Methylgruppe in den untersuchten PNSi-Verbindungen mit einer stärkeren Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in der PN-Bindung erklären. Die von einigen Verbindungen erhaltenen ^{14}N -NMR-Daten bestätigen diese Annahme (s.Tab. 1).

Die Zuordnung der Protonenresonanzsignale der PNP-Kette 5 ist nicht ohne weiteres möglich. Im SiCH_3 -Bereich tauchen zwei temperaturunabhängige (bis 110°C) Signale im Verhältnis 3:1 auf. Möglicherweise ist das kleinere der beiden die eine Hälfte eines Dubletts einer P-ständigen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe mit $^3\text{J}_{\text{PSiCH}}$: 9 Hz*. Löst man 5 in Toluol, so wird neben dem größeren SiCH_3 -Protonensignal, das eine Kopplungskonstante von $^4\text{J}_{\text{PNSiCH}}$: 0,8 Hz aufweist, ein neues Signal sichtbar, daß zu einer $\text{PSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppierung gehören könnte (Abb.3)! Im NCH_3 -Bereich

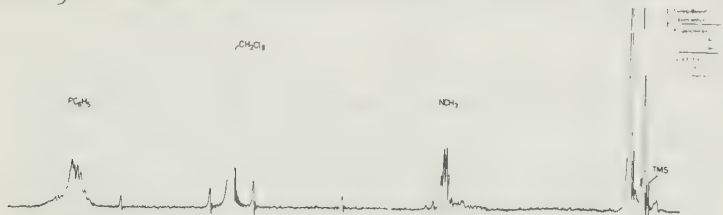
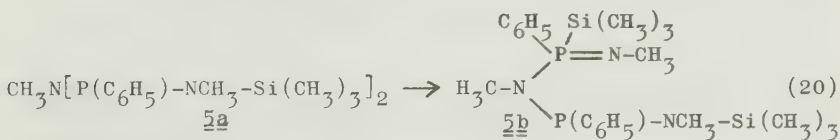


Abb.3: ^1H -NMR-Spektrum von $^1\text{CH}_3\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$

beobachtet man ein kompliziertes Multiplett, das Anzeichen für eine Kopplung der NCH_3 -Protonen mit zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratomen in Form eines ABX_3 -Typs enthält. Die Phenylprotonen zeigen ein nicht aufgelöstes Multiplett. Die beobachteten Signale legen eine Umlagerung der Kettenverbindung 5 gemäß (20) unter möglicher 1,2-Verschiebung einer $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe nahe. Hinweise für eine Aminophosphin-iminophosphoran-Struktur von 5 gibt auch das weiter unten aufgeführte ^{31}P -NMR-Spektrum.



*) $^3\text{J}_{\text{PSiCH}}$ wurden bisher in der Größenordnung von 3 Hz gemessen ⁶³⁾.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 11a (Abb.4) zeigt für die PCH_3 -, NCH_3 - und SiCH_3 -Protonen jeweils drei verschiedene Signalgruppen, die auf Grund der zugehörigen Flächenverhältnisse zu drei in verschiedenen Konzentrationen vorliegen-

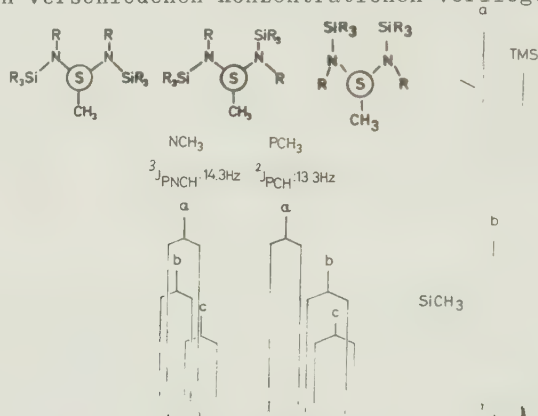


Abb.4: ^1H -NMR von $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})[\text{NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 11a

den Konformationsisomeren gehören sollten. Jedoch liegen zwei der für die PCH_3 -Protonen beobachteten Kopplungskonstanten mit $^2\text{J}_{\text{PCH}}$: 18 Hz außerhalb des Erwartungsbereichs von 13-14 Hz. Auch bei 120°C vereinfacht sich das Spektrum von 11a nicht. Nur der flüssige Anteil des Destillats entspricht bezüglich der Multiplizitäten und Kopplungskonstanten dem für 11a erwarteten Spektrum a) in Abb.4.

2.5.2 ^{31}P - und ^{14}N -NMR-Spektren

Die ^{31}P -Verschiebungen der untersuchten Verbindungen weisen keinen unmittelbar einsichtigen Trend auf. Auffällig ist der enorme Abschirmungsverlust beim Übergang von $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{Cl}_2\text{P}(\text{X})\text{-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ zu $\text{Cl}(\text{R})\text{P}(\text{X})\text{-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$.

Durch die unsymmetrische Substitution am P-Atom und der damit verbundenen verschiedenen induktiven Effekte, kommt es offenbar zu einer drastischen Störung der symmetrischen La-

ungsverteilung um den P-Kern. Der damit einhergehende Abschirmungsverlust läßt sich auch mit einer Abnahme von σ_d erklären.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 5 zeigt die Signale eines typischen AB-Spinsystems, das die in (20) formulierte Amino-phosphiniminophosphoran-Struktur unterstützt. Vergleichbare spektroskopische Daten erhielten MARDERSTEIG, MEINEL und NÖTH⁵⁹⁾ für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Kopplungskonstante $^2J_{\text{PNP}}$ im PV-N-P^{III}-Gerüst entspricht mit 82 Hz der für ähnliche Verbindungstypen gefundenen Größenordnung⁵⁹⁾⁷¹⁾, (Abb.5).

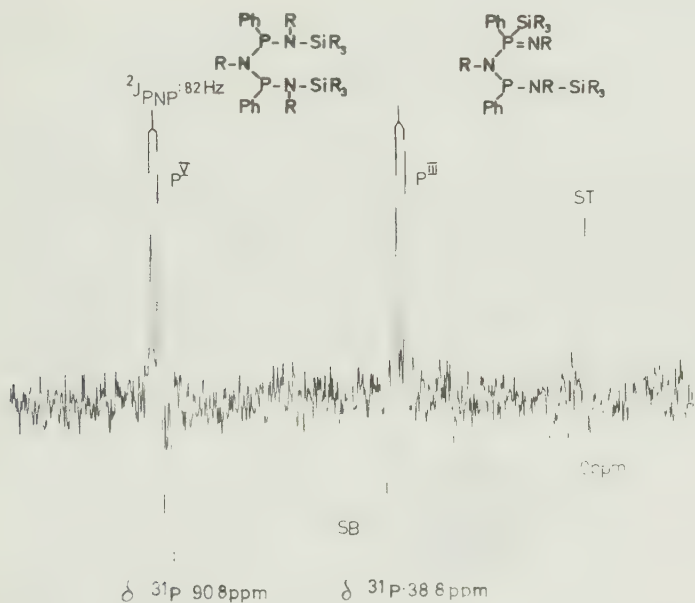


Abb.5: ^{31}P -NMR-Spektrum von 5

Die wenigen ^{14}N -NMR-Spektren, die lokalisierbare Signale aufweisen, führen zu $\delta^{14}\text{N}$ -Werten, die denen einfacher Phosphoramide $\text{R}_2\text{P}(\text{X})-\text{NRH}$ entsprechen. Die Abschirmung des N-Atoms nimmt mit zunehmender Cl-Substitution an P-Atom weiter ab.

B.V (Phosphinoamino)borane

B.V.1 Einleitung

Der Ersatz eines Boratoms in Diborylaminen $R_2B-NR'-BR_2$ gegen den dreiwertigen Phosphor führt zur Verbindungsklasse der (Phosphinoamino)borane $R_2P-NR'-BR_2$. Sie ist bis auf die Erwähnung einer instabilen Spezies⁷²⁾ in der Literatur noch nicht beschrieben, obwohl sie wegen möglicher Konjugationseffekte in präparativer wie theoretischer Hinsicht interessante Fragestellungen aufwirft.

Der dreifach koordinierte Phosphor(III) verfügt über ein "einsames" Elektronenpaar und somit über basische Eigenschaften, die besonders in seiner Donorfunktion als Ligand in Übergangsmetallkomplexen⁷³⁾⁷⁴⁾ zum Ausdruck kommen. Im Gegensatz zu seinem Homologen, dem Stickstoff, kann der Phosphor als Element der dritten Periode tiefliegende d-Bahnfunktionen einerseits zur Umhybridisierung⁷⁵⁾ und andererseits zur Ausbildung von (dp) π -Bindungen³¹⁾⁷⁶⁾ heranziehen. Sein π -Akzeptorverhalten bezüglich der unbesetzten d-Bahnfunktionen geeigneter Symmetrie sollte den Phosphor befähigen, in P-N-B-Systemen mit dem Bor um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs zur π -Rückbindung zu konkurrieren (Abb.1).



Abb.1

Eine Schwächung der B-N- im Vergleich zu Aminoborane, sowie der P-N-Bindung im Vergleich zu Aminophosphanen wäre die Folge. Ein Vergleich mit den Bindungsverhältnissen in Diborylaminen und Silylaminoborane (Kap.B.I. und Kap.B.II.) liegt nahe. Der Bindungszustand im P-N-B-Gerüst ließe sich dann auch durch die folgende kanonische Schreibweise wiedergeben, die die möglichen Grenzstrukturen andeutet (Abb.2).

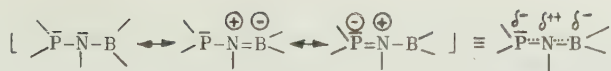


Abb. 2

Berücksichtigt man die ausgeprägten σ -Donoreigenschaften des Phosphors(III), so könnte das Molekül durch Dimerisation über Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares am P-Atom mit der Elektronenlücke am B-Atom (Gl.1) den energetisch u.U. weniger günstigen Bindungsverhältnissen im Monomeren ausweichen.

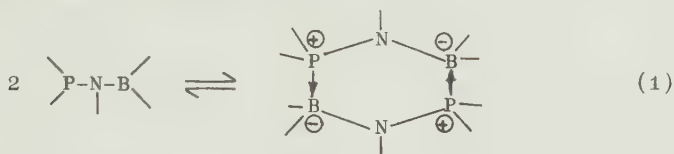


Abb. 3

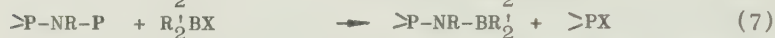
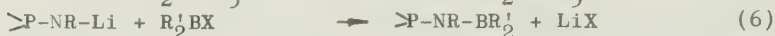
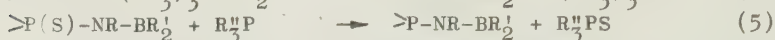
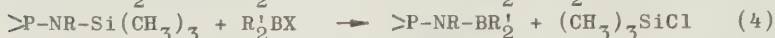
Eine Stabilisierung durch Dimerisation erfolgt teilweise auch bei den von H.NÖTH erstmals dargestellten und den (Phosphinoamino)boranen verwandten Hydrazinoboranen des Typs $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{NR}_2$ ¹⁹⁾⁷⁷⁾.

Nachfolgend werden Vertreter der (Phosphinoamino)borane beschrieben und hinsichtlich ihrer Struktur und Stabilität, ihres chemischen Verhaltens und ihrer spektroskopischen Eigenschaften untersucht

B.V.2 Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Der Aufbau des P-N-B-Gerüstes

Grundsätzlich bieten sich zwei Alternativen zur Darstellung von (Phosphinoamino)boranen an. Entweder geht man von Aminoboranen oder von Aminophosphanen aus. Folgende Reaktionen, die nach Gleichung (2) - (7) ablaufen sollten, wurden untersucht:



2.2 Phosphinoaminoborane aus Silylaminoboranen

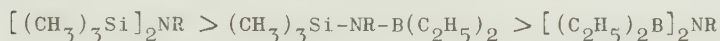
Die einfache Reaktionsführung und die enorme Variationsfähigkeit der vielfach verwendeten Si-N-Spaltung⁴⁸⁾ von Silylaminen wurden im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich zur Synthese von Diborylaminen, (Kap.B.II.S.12), schwer zugänglicher B-N-Ketten, (Kap.B.III.S.36), (Silylamino)phosphinen (Kap.B.IV.S.71) eingesetzt. So könnten auch (Silylamino)borane mit Halogenphosphinen gemäß (2) reagieren. Dabei stehen nach Bildung des diskutierten Addukts (vergl.Kap.B. IV. S.73) dem Molekül zwei Spaltungsrichtungen offen: Entweder kann $(CH_3)_3SiCl$ oder R_2BCl eliminiert werden. Dabei resultiert das Phosphinoaminoboran oder ein Silylaminophosphin.

Während $(C_6H_5)_2PCl$ mit $(C_2H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ bei mehrstündigem Erhitzen auf $140^\circ C$ nicht reagiert und dabei neben den beiden unveränderten Komponenten kernresonanzspektroskopisch (1H , ^{11}B) nur Spuren von B, B', B'' -Triäthyl-N,N',N''-trimethylborazin nachgewiesen werden können, setzt sich $(C_2H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ mit $(C_6H_5)_2PCl$ nach (2) um. Beim Mischen der beiden Verbindungen entsteht in exothermer Reaktion ein Niederschlag. Dieser löst sich bei zweistündigem Erhitzen auf $110^\circ C$ auf. Durch Destillation werden 60% $(CH_3)_3SiCl$ sowie 30% Edukte erhalten. Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung des Rückstands liefert Hinweise auf das Vorliegen von $[N-(Diphenylphosphino)amino]diäthylboran$ 1 *.

Somit sind für die Si-N-Spaltung in Silylaminoboranen mit R_2PCl im Vergleich zur Si-N-Spaltung von Disilazanen durch Phosphor(V)halogenide⁷²⁾⁶⁰⁾, d.h. von Heptamethyldisilazan,

*) Diese Verbindung läßt sich aber weder durch Destillation noch durch Umkristallisieren isolieren.

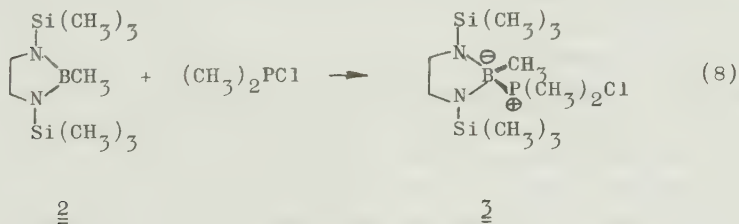
$[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$, (Kap. B.IV.S. 73) bzw. Hexamethyldisilazan, $[(CH_3)_3Si]_2NH$ ⁵⁸⁾ mit $(C_6H_5)_2PCl$ härtere Bedingungen erforderlich. Dieser Befund läßt sich als Folge der Basizitätsabnahme in der Reihe:



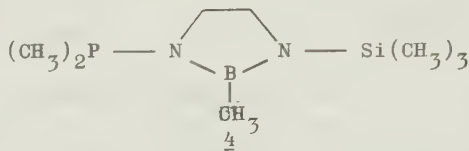
deuten. Die Reihe wird durch die Tatsache gestützt, daß die Umsetzung von $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ mit $(C_6H_5)_2PCl$ bei $140^\circ C$ nach vier Tagen nur 7% $(C_2H_5)_2BCl$ erbringt. Bei der destillativen Aufarbeitung erhält man außer dem restlichen Chlorphosphin fast quantitativ die Zersetzungsprodukte des Diborylamins, $(C_2H_5)_3B$ und B,B',B"-Triäthylborazin ²⁰⁾. In Analogie zu den Ergebnissen von H.NÖTH und H.VAHRENKAMP ²⁰⁾ setzt die Anwesenheit von $(C_6H_5)_2PCl$ die Zersetzungsschwelle des Diborylamins nicht wesentlich herab.

Die bisher besprochenen Reaktionen zeigen, daß auch sterische Faktoren einen Einfluß auf die Si-N-Spaltung nehmen. Der Ersatz von $R = CH_3$ gegen H in $(CH_3)_3Si-NR-B(C_2H_5)_2$ erhöht die Reaktivität gegenüber dem sterisch anspruchsvollen $(C_6H_5)_2PCl$.

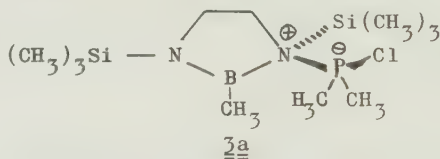
Trägt man durch Wahl der Substituenten am (Silylamino)boran und am Chlorphosphin den reaktionsbestimmenden Einflüssen, z.B. der Stärke der Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen P- und N-Atom und den stereochemischen Verhältnissen, Rechnung, dann sollten Umsetzungen nach (2) begünstigt werden. So wird verständlich, weshalb $(CH_3)_2PCl$ mit 2-Methyl-1,3-trimethylsilyl-1,3,2-diazaborolidin 2 in Benzol bei Raumtemperatur gemäß (8) zunächst wahrscheinlich unter Bildung



des Phosphin-Boran-Addukts 3, das aus der Lösung ausfällt, reagiert. In siedendem Benzol findet unter langsamer Auflösung des Niederschlags die Silazanspaltung nach (2) statt, wobei das (Phosphinoamino)boran 4 in 85%iger Ausbeute anfällt.



Obwohl kernresonanzspektroskopische Daten die Struktur 3 für diese Zwischenstufe belegen, ($\delta^1\text{H}$: -0,5 ppm, Dublett mit $^2J_{\text{PH}}$: 13,5 Hz, nur für tetrakoordinierte P-Methylverbindungen bekannt ⁶⁵⁾; $\delta^{11}\text{B}$: -11,7 ppm, Dublett mit $^1J_{\text{BP}}$: ca. 140 Hz), ist die alternative Formulierung als 3a denkbar und vom Standpunkt der Reaktivität sogar plausibler, wie im folgenden gezeigt wird.



Das in hoher Ausbeute zugängliche (Phosphinoamino)boran 4 bestätigt den Einfluß der bereits angedeuteten sterischen und elektronischen Verhältnisse auf die Reaktion nach (2). Der Einbau der B-N-Bindung in ein gespanntes Ringsystem bringt eine gewisse Fixierung des Molekülgerüsts, insbesondere der Si-N-B-Gruppierung, mit sich. Wie aus den durch Elektronenbeugungsmessungen ⁷⁹⁾ ermittelten Diederwinkeln für $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}^*$ aber auch aus der ^{14}N -Resonanz von 2 hervorgeht, kommt den Stickstoffatomen des Ringsystems, im Gegensatz zu dem einfacher (Silylamino)borane, mehr sp^3 - als sp^2 -Charakter zu. Die daraus resultierende schwächere (pp) π -Wechselwirkung in den B-N-Bindungen drückt sich in einer erhöhten Basizität des Stickstoffs aus, bei gleichzeitig verstärkter Acidität des Boratoms. Wird jedoch ein N-Atom durch exocyclische Säure-Base-Wechselwirkung beansprucht,

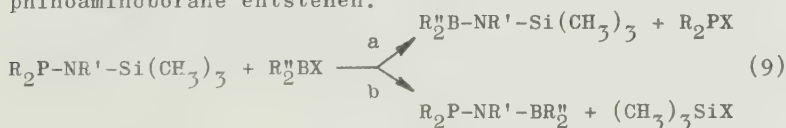
*) NBNC : 1580 (Diederwinkel)

dann kann der π -Elektronendichteverlust am B-Atom durch verstärkte BN- π -Bindungsbeziehungen mit dem anderen N-Atom teilweise kompensiert werden. Im $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ kommen wegen der starken Polarität der P-Cl-Bindung und der schwachen induktiven Effekte der Methylgruppen auch die sauren Eigenschaften zum tragen⁸⁰⁾. Der Phosphor kann folglich als Akzeptor auch mit dem basischen Stickstoff im Borolidin 2 gemäß 3a wechselwirken und in einem zweiten Schritt $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ eliminieren. Während 3 also das stabile Addukt darstellt, von dem ausgehend eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Eliminierung nicht so günstig ist, kann diese über 3a einsetzen. Danach würde 3a die Bildung von 4 kinetisch kontrollieren. Im Gegensatz dazu wäre eine intramolekulare $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung ausgehend von 3 energetisch ungünstiger.

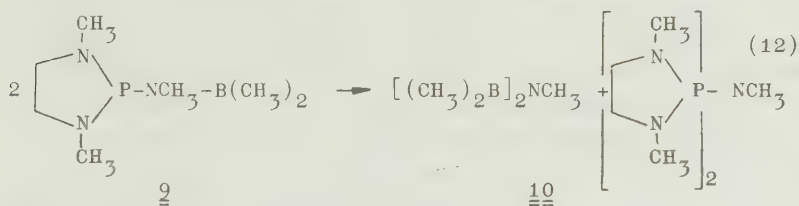
(Silylamino)borane können also im Gegensatz zu Diborylaminen bedingt zur Synthese von (Phosphinoamino)boranen herangezogen werden und zwar dann, wenn die Basizität des Stickstoffs durch geeignete Wahl der Substituenten R' nur wenig von der π -Acidität des Boratoms beeinträchtigt wird und das Organophosphorchlorid hinreichend acid ist.

2.2 (Phosphinoamino)borane aus (Phosphinoamino)silanen

(Phosphinoamino)silane wurden von R.KEAT mit Phosphor(V)-halogeniden zur Darstellung unsymmetrischer Diphosphazane (III,V) $\text{R}_2\text{P-NR}'\text{-P(X)R}_2$ ⁶⁰⁾ herangezogen. Die im Vergleich mit $\text{R}_2\text{B-NR}'\text{-Si(CH}_3)_3$ höhere Elektronendichte am Stickstoff sowie die zusätzliche Donorfunktion des Phosphinphosphors in $\text{R}_2\text{P-NR}'\text{-Si(CH}_3)_3$ sollte den Angriff von Diorganylborhalogeniden unter milden Bedingungen nach (4) ermöglichen. Jedoch ergeben sich auch hier wieder zwei Alternativen für die Eliminierungsrichtung. Nach (9) könnten bei der Spaltung der PN-Bindung (Silylamino)borane und Organylhalogenphosphine bzw. bei der Spaltung der SiN-Bindung die Phosphinoaminoborane entstehen.

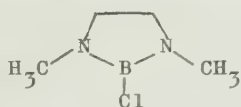


8 könnte auch das Produkt einer für (Silylamino)borane und Diborylamine (Kap.B.II. S.16) typischen "Symmetrisierung" nach (12) sein. Unter den flüchtigen Reaktionsprodukten



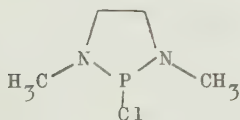
kann kernresonanzspektroskopisch (^1H , ^{11}B) jedoch kein 10 nachgewiesen werden. Damit ist auch die primäre Bildung des (Phospholidinoamino)borans 9 nahezu auszuschließen.

Setzt man für die Spaltung der Si-N-Bindung in 5 an Stelle von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ das 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin

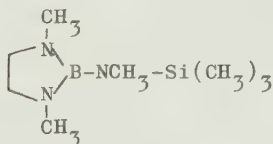


ein, so findet ebenfalls PN-Spaltung in Analogie zu Gleichung (10) statt und es resultiert das Chlor-Derivat 7a neben dem in

B.I.S. 7 beschriebenen und unabhängig dargestellten 2-[N-(Trimethylsilyl)methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 11.



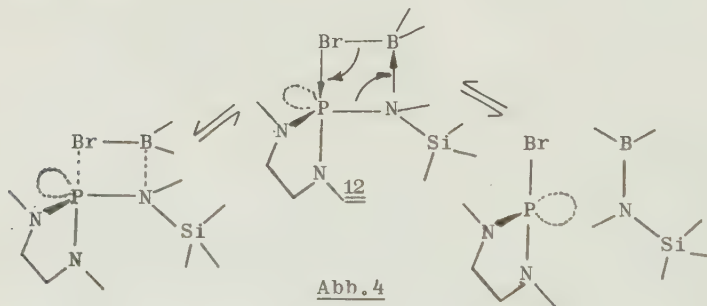
7a



11

Die Reaktionen mit 5 als P-N-Si-Komponente führen zwar nicht zu Verbindungen mit P-N-B-Gerüst, bieten aber einen interessanten Einblick in die Spaltungsrichtung und die Eigenschaften des Phosphors(III) als Glied eines Fünfrings. Durch Einbau des Phosphors in das Diazaphospholidin-Ringsystem wird der endozyklische N-P-N-Winkel nach neuesten Röntgenstrukturuntersuchungen auf $90,2^\circ$ verengt.⁽¹⁴⁾ Für das nichtzyklische $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$ liefern Elektronenbeugungsdaten⁽²⁸⁾ einen N-P-N-Winkel von $96,5^\circ$. Die Verkleinerung

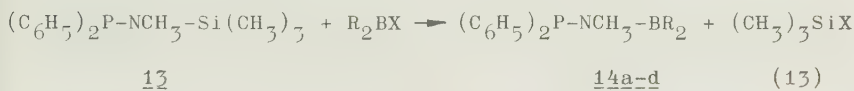
des NPN-Bindungswinkels erzwingt eine Umhybridisierung des Ring-Phosphors in Richtung eines p^3 -Typs. Das starre Molekülgerüst verhindert jedoch im Gegensatz zu dem nicht-zyklischen Phosphine die für die Ausbildung dativer Bindungen in Phosphin-Boranaddukten notwendige Lokalisierung des einsamen Elektronenpaares in einem sp^3 -Hybrid. Eine drastische Minderung der Donorqualität des P-Atoms ist die Folge. Anders ausgedrückt: Die erhöhte Akzeptorfähigkeit bzw. die elektrophilen Eigenschaften des Ringphosphors in 5 erklären somit zwanglos die im Vergleich zu (8) ungewöhnlichen Umsetzungen nach (10) und (11). Die Acidität ist in 7 sogar groß genug, um oberhalb Raumtemperatur eine Si-N-Spaltung in 5 zu bewirken. Der Reaktionsablauf nach (10) läßt sich mit der Annahme eines Primäradduktes 12 des Borans am exozyklischen Stickstoff als Donor am besten vereinbaren. In einem zweiten Schritt wird elektrophil das Bromatom auf den Phosphor unter Lösen der P-N-Bindung übertragen (Abb.4).*



Im Gegensatz zu 5 eröffnet der Einsatz von $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ 13 als Silazankomponente einen bequemen Zugang zu einer Reihe von (Phosphinoamino)boranen. 13 setzt sich nämlich unter vergleichsweise milden Bedingungen nach (13) langsam bei Raumtemperatur oder schnell beim Er-

*) Verbindungen, wie das P-Brom-diazaphospholidinsystem sollten sich auch zur Spaltung von (Silylamino)boranen gemäß (2) eignen, wenn nicht das sterisch anspruchsvolle Molekülgerüst dem entgegensteht. Eine Erhärtung dieser Vorstellung sei künftigen Untersuchungen vorbehalten.

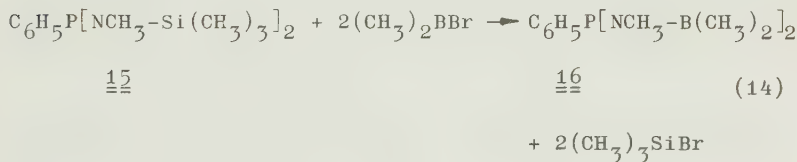
wärmen auf 70°C mit Dialkyl- bzw. Diarylborhalogeniden zu [N-(Diphenylphosphino)methylamino]diorganylboranen 14a-d um, die in 67-91proz. Ausbeute anfallen. Entscheidend ist



	<u>14a</u>	<u>14b</u>	<u>14c</u>	<u>14d</u>
R	C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	CH ₃
X	Br	Cl	Cl	Br

die exakte Einhaltung der Stöchiometrie, weil sonst die destillative Trennung von Edukt und Produkt wegen geringer Siedepunktsunterschiede schwierig ist.

Durch Spaltung der SiN-Bindungen von Bis[N-(trimethylsilyl)-methylamino]phenylphosphin * 15 mit (CH₃)₂BBr bei 0°C in CH₂Cl₂ gelingt nach (14) auch die Darstellung der ersten

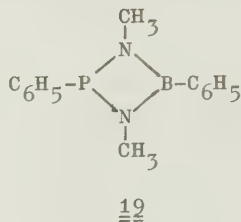
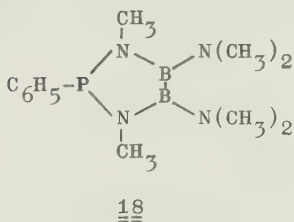


(Phosphinoamino)boran-Kette mit einem B-N-P-N-B-Gerüst. Das praktisch quantitativ anfallende Bis[N-(dimethylboryl)-methylamino]phenylphosphin 16 gestattet interessante Vergleiche (s.S.38) mit P-N-B-Verbindungen vom Typ 14 sowie mit B-N-Ketten.

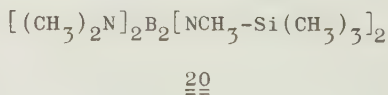
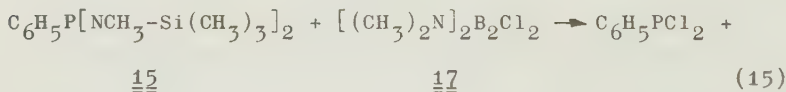
(Phosphinoamino)silane des Typs 15 sollten sich aber nicht nur zum Aufbau von Ketten, sondern auch zum Aufbau von Heterozyklen mit Phosphor, Stickstoff und Bor als Ringglieder eignen. Die Reaktionen von 15 mit 1,2-Dichlor-1,2-bis-

*) Beschreibung dieser Verbindungsklasse in Kap.B.IV.S.70

(dimethylamino)diboran(4) 17 sowie mit $C_6H_5BBr_2$ nach (14) führen jedoch weder zu dem erwarteten 1,3,4,5,2-Diazadiboraphospholidin 18 noch zu dem 1,3,2,4-Diazaphosphaboretidin 19. 17 und $C_6H_5BBr_2$ reagieren mit 15 nämlich primär unter



Spaltung der P-N-Bindung. Sechsstündiges Kochen einer Mischung von 17 mit 15 in Toluol ergibt neben wenig $(CH_3)_3SiCl$ ein wegen ähnlicher Siedepunkte nur unvollständig trennbares Produktgemisch. Dieses besteht laut 1H -NMR-Spektrum aus 70% 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis[(trimethylsilyl)methylamino]diboran(4) 20, und 30% 15.

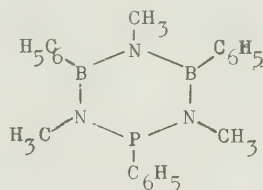


Die Bevorzugung der P-N-Spaltung führen wir auf sterische zusätzlich zu den auf S.90 für die Reaktion (10) diskutierten Faktoren zurück.

Komplexer verläuft die Umsetzung von 15 mit $C_6H_5BBr_2$. Während in 3 Tagen bei Raumtemperatur keine Reaktion festzustellen ist, kann man nach vierstündigem Erhitzen unter Rückfluß 90% $(CH_3)_3SiBr$ abdestillieren. Die Hochvakuumdestillation des Rückstands erbringt in ca. 20proz. Ausbeute $C_6H_5P(Br)-NCH_3-Si(CH_3)_3^*$ 22b, verunreinigt mit wenig Aus-

*) Die 1H - und ^{31}P -NMR-Daten entsprechen weitgehend denen des $C_6H_5P(Cl)-NCH_3-Si(CH_3)_3$. ³⁴⁾

gangsmaterial 15. Aus dem dann noch verbleibenden, auch bei 180°C im Hochvakuum nicht destillierbaren, jedoch in Benzol und CH₂Cl₂ gut löslichen Rückstand kann durch fraktionierte Kristallisation nach Abtrennung von ca. 50% B,B',B''-Tri-phenyl-N,N',N''-trimethylborazin 25 ein bisher noch unbekannter Vertreter der Monophosphaborazine ⁵⁴⁾, 21 angereichert

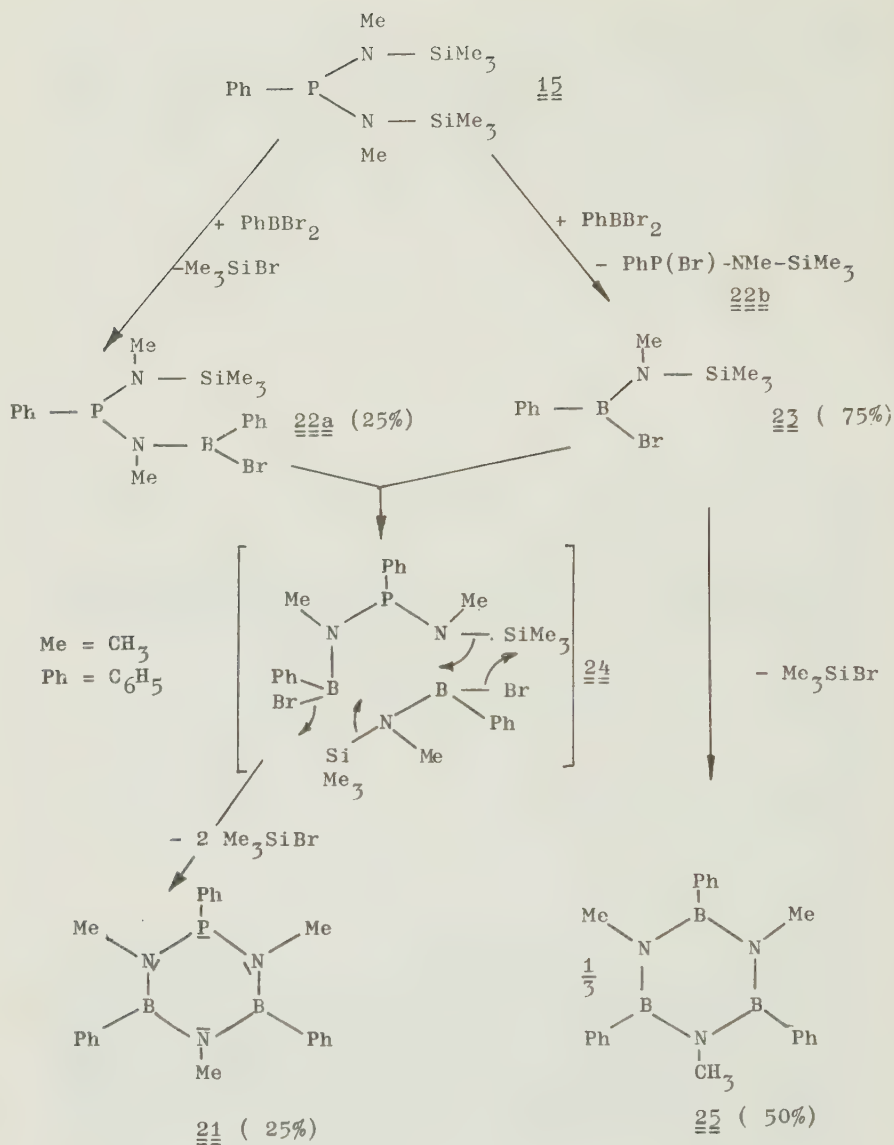


21

werden *. Schema 1 beschreibt die Ergebnisse dieses Versuchs. Nach (16a) wird die Si-N-Bindung unter Bildung des (Phosphinoamino)borans 22a nach (16b) konkurrierend mit (16a), die P-N-Bindung unter Freisetzung des (Silylamino)borans 23 gespalten. 23 kann einerseits (CH₃)₃SiBr eliminieren und sich nach (16d) als Borazin 25 stabilisieren. Andererseits reagiert aber 22a auch mit 23 - bzw. unter Addition von monomeren Borazin an 22a - nach (16c) über das Assoziat 24 und anschließender Silazanspaltung zum Monophosphaborazin 21 **.

*) 21 ließ sich nicht völlig von 25 befreien.

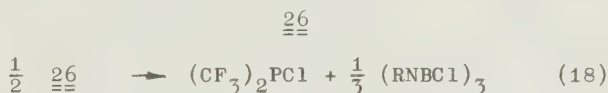
**) Der Ersatz des Boratoms in Borazinen durch Phosphor(III) oder Phosphor(V) ist eingehend untersucht worden ⁵⁴⁾, von den Monophosphaborazinen des Typs 21 ist jedoch bisher nur ein Vertreter mit Phosphor(V) als Ringglied bekannt. Ob sich das hier beschriebene Verfahren jedoch zur Reindarstellung weiterer Glieder dieser Reihe oder allgemein zum Aufbau von Heterozyklen mit P-N-B-Fragmenten eignet, bedarf noch eingehender Prüfungen.



Schema 1

2.4 Zum Mechanismus der Si-N-Spaltung von (Phosphinoamino)-silanen mit Halogenboranen gemäß (13)

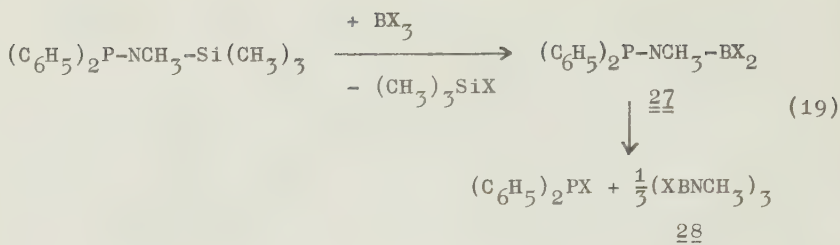
N.N.GREENWOOD und B.H.ROBINSON⁷²⁾ setzten $(\text{CF}_3)_2\text{P-NHR}$ mit BCl_3 nach (17) um. Die Phosphinoaminoborane 26 zersetzen sich über 20°C rasch nach (18). Für $(\text{CF}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-BCl}_2$, 26a, und $(\text{CF}_3)_2\text{P-NC}_4\text{H}_9\text{-BCl}_2$, 26b, werden spektroskopische Daten aufgeführt, die u.E. nicht richtig zugeordnet sind bzw. aus denen falsche Schlüsse gezogen wurden. 26a ist gemäß Massen-



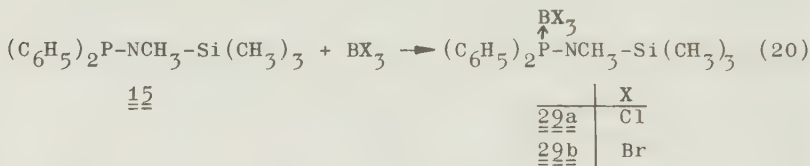
spektrum dimer. Ihm ordnet man einen $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von $-38,5\text{ppm}$ zu, der nach zahlreichen Messungen an vergleichbaren Verbindungen⁸²⁾ nur einem Monomeren entsprechen kann. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von $-49,7\text{ ppm}$ für 26b erscheint ebenso bedenklich, gemessen an bisherigen Erfahrungen, wie die im ^1H -NMR-Spektrum gefundene Singulett-Struktur der NCH_3 -Protonen in 26a, dessen Lage exakt dem von $(\text{ClBNCH}_3)_3$, dem Zersetzungsprodukt von 26a, entspricht.

Neben den eigenen Überlegungen geben auch diese Ergebnisse Anlaß zur Untersuchung von (Phosphinoamino)boranen des Typs $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-NCH}_3\text{-BX}_2$ 27, die ebenso wie in 26, aber im Gegensatz zu den bisher dargestellten Vertretern, 4, 14a-d und 16 dieser Verbindungsklasse, wanderungsfreudige Substituenten X am Boratom tragen.

Setzt man BX_3 (für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit 13 oberhalb -10°C nach (4) um, so bilden sich quantitativ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PX}$ und $\text{B}, \text{B}', \text{B}''$ -Trihalogen-N,N',N''-trimethylborazin 28 (Gl.19). Dieser Reaktionsverlauf erinnert an die Disproportionierung "unsymmetrischer" Diborylamine, $\text{R}_2\text{B-NCH}_3\text{-BX}_2$, in R_2BX und $(\text{XBNCH}_3)_3$ (vergl.Kap.B.II.2.1.2).



Ob bei der Reaktion (19) die Stufe des (Phosphinoamino)-borans 27 durchlaufen wird, oder sich primär die P-N-Bindung öffnet, wird durch die folgenden Experimente geklärt. Läßt man BX_3 bei -78°C auf 13 in Hexan einwirken, so fällt praktisch quantitativ das Phosphin-Boran-Addukt 29 gemäß (20) aus. Das charakteristische, durch BP-Spin-Spin-Kopplung bedingte ^{11}B -NMR-Dublett und die signifikanten Änderungen der PH-Kopplungen im Molekül* belegen eindeutig die Koordination des Bors am Phosphor und nicht am Stickstoff (Abb.6 und 7, S.99).



Während das Phosphinboran 29a mehrere Tage ohne Anzeichen einer Zersetzung** im Sinne von Gleichung (19) bei Raumtemperatur aufbewahrt werden kann (man kann es sogar an der Luft abfüllen), zerfällt 29b oberhalb 0°C langsam gemäß (19). Dies zeigt erneut die größere Labilität der BBr- im Vergleich zur BCl-Bindung. Wird 29a in Chlorbenzol eine Stunde auf 50°C erwärmt, so entwickelt sich quantitativ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und es entstehen hauptsächlich (s.w.u.) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und $(\text{ClBNCH}_3)_3$ nach (21). Um genaueren Einblick

*) Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten in AX-Spinsystemen von den Bindungsverhältnissen wird in Kap.B.VIII diskutiert.

**) ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle einer Probe in CH_2Cl_2 .

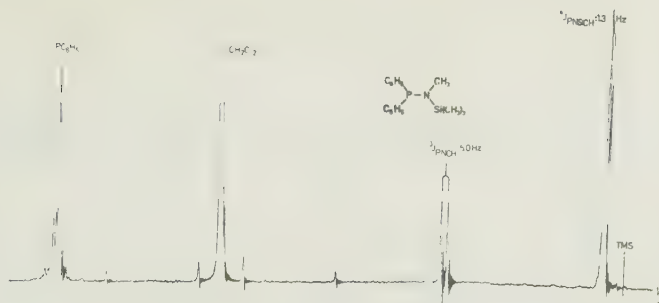


Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum von 13



Abb. 6 ^1H -NMR-Spektrum von 29

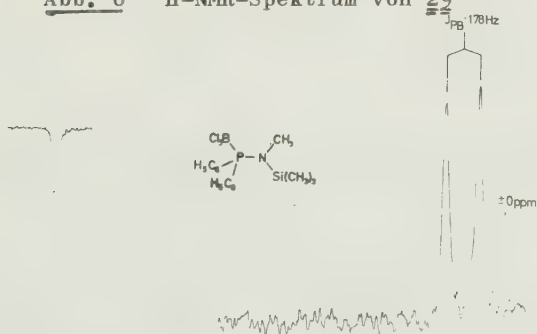


Abb. 7 ^{11}B -NMR-Spektrum von 29

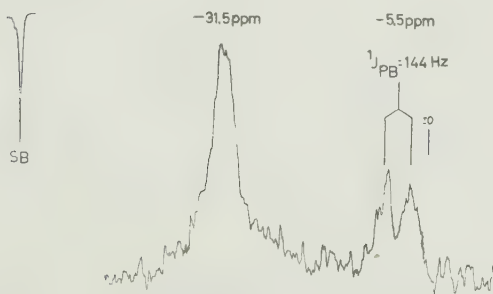


Abb. 8 ^{11}B -NMR-Spektrum von 29 nach Erhitzen (50°)

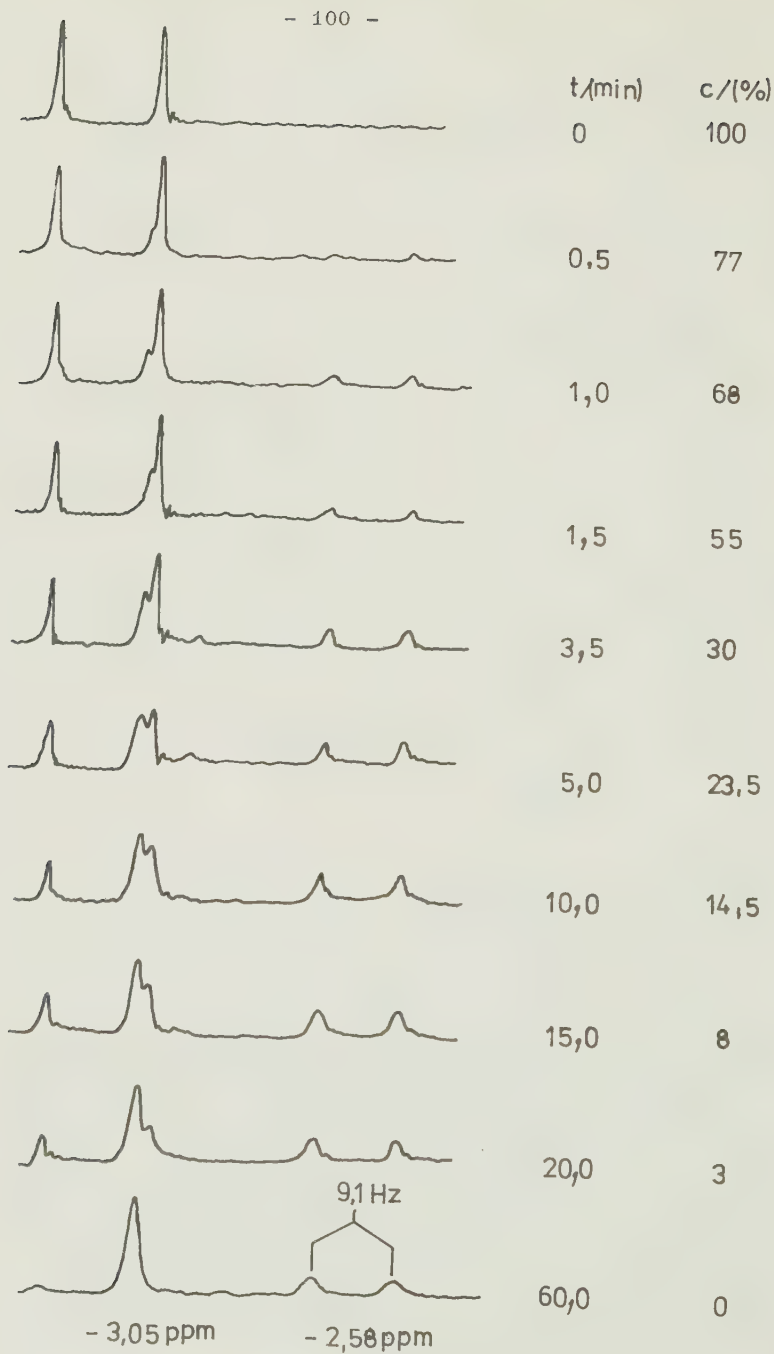
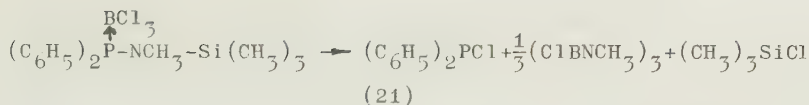


Abb. 9 ^1H -NMR-Spektrum v. 29a, NCH_3 -Bereich



in den Ablauf der Reaktion zu erhalten, wurde der Zerfall von 29a in Chlorbenzol bei 47°C im ¹H-NMR-Experiment wiederholt und die Zeitabhängigkeit des Spektrums (Abb.9) quantitativ verfolgt. Trägt man die aus den Signalflächen der SiCH₃-Protonen direkt ablesbare Konzentrationsänderung Δc von 29a in Abhängigkeit von der Zeit t auf, so ergibt

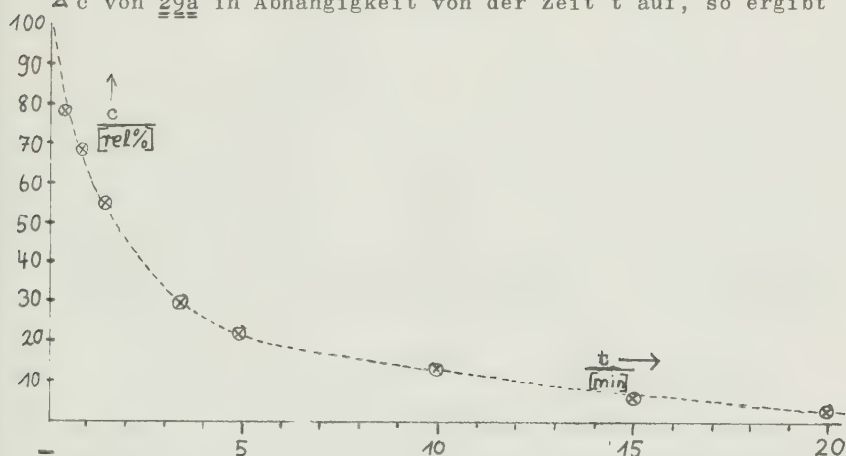


Abb.10 Darstellung der rel.Konzentrationsabnahme c von 29a als Funktion der Zeit t

sich die Kurve der Abb.10, deren Verlauf dem für Reaktionen erster Ordnung entspricht.

Aus dem für monomolekulare Reaktionen geltenden Geschwindigkeitsgesetz $-(dc/dt) = k \cdot c_t$ sollte eine lineare Beziehung resultieren, wenn man unter Berücksichtigung der integrierten Form $\ln c_0/c_t = k(t-t_0)$ $\ln c_0/c_t$ gegen $t-t_0$ aufträgt. Abb.10a zeigt, daß auch für diese Reaktion angenähert eine Gerade erhalten wird. Aus den Achsenabschnitten bestimmt man eine Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (21) $k_{(47^\circ)} = 2,67 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Mit der für dieses

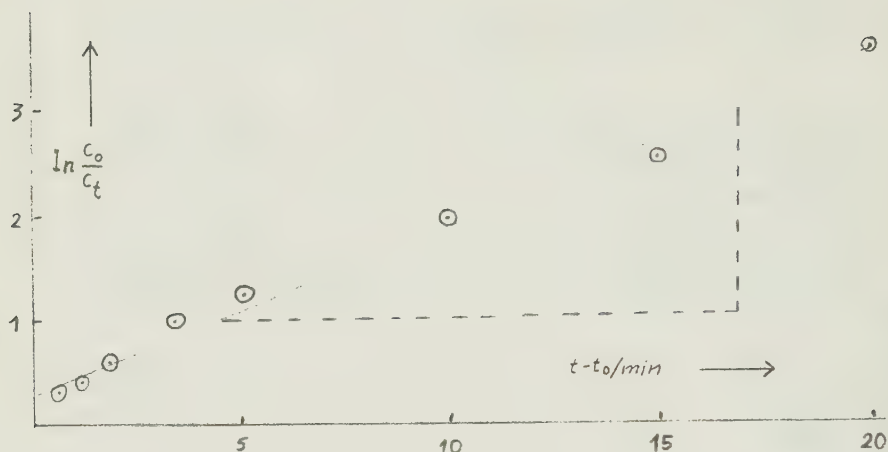
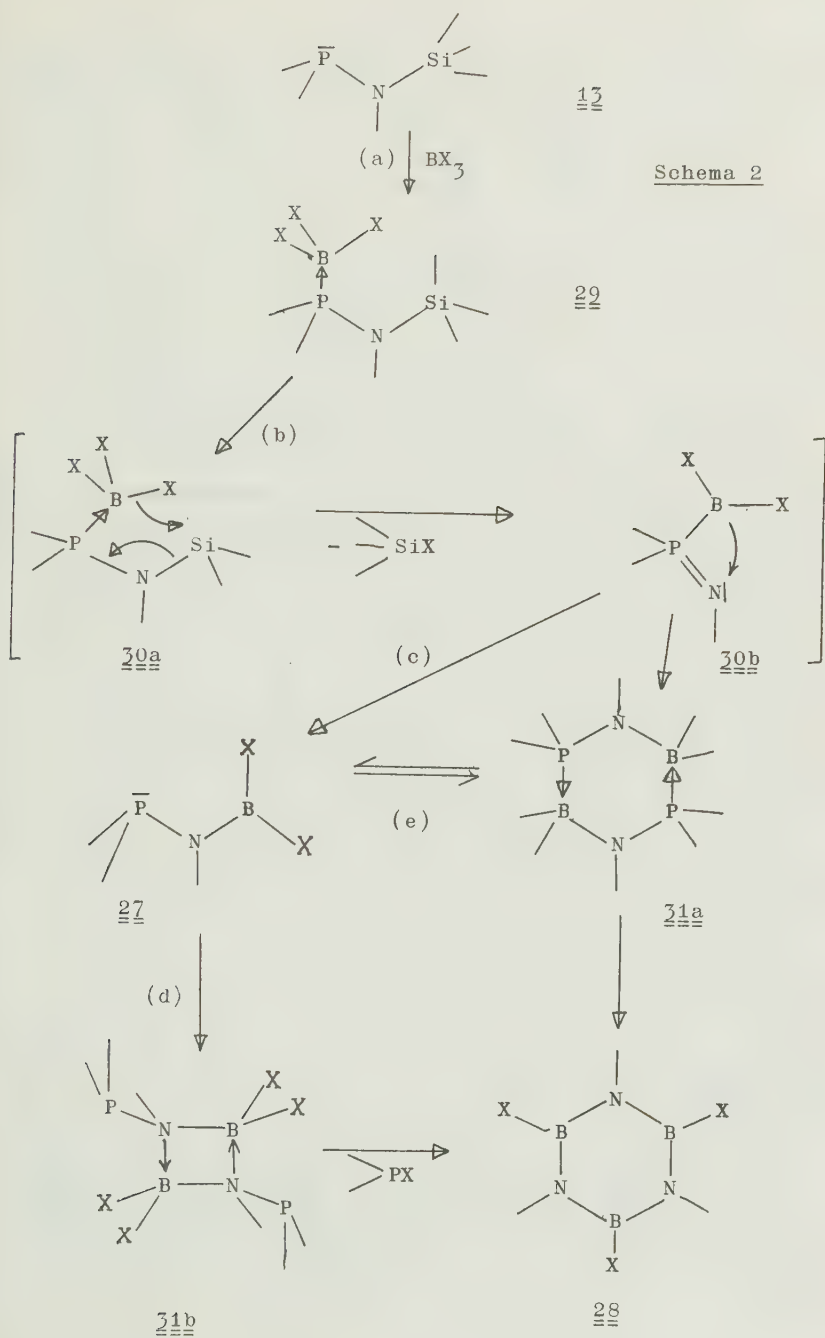


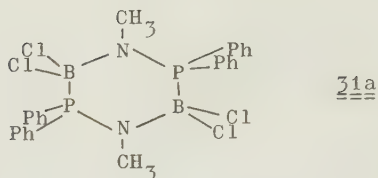
Abb. 10a Logarithm. Darstellung der Funktion $\Delta c = f(t)$

Problem umgeformten bekannten EYRING-Gleichung ⁸³⁾ erhält

$$\Delta G^* = 4,57 T [10,32 - \log(k/T)]$$

man für $\Delta G^*_{(47^\circ)} = 21,5 \text{ kcal/mol.}$ Da in großer Verdünnung gearbeitet wurde, entspricht das Ergebnis einer intramolekularen Zersetzung des Phosphin-Boran-Addukts. Einschränkend sei auf die der Meßmethodik anhaftenden Fehlerquellen und auf die Annahme hingewiesen, daß die entstehenden Reaktionsprodukte den Zerfall nicht katalytisch beeinflussen. Die genaue Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums im Bereich der NCH_3 -Protonen zeigt, daß während der Zersetzung ein neues Dublett bei $-2,58 \text{ ppm}$ ($^3J_{\text{PH}}: 9.1 \text{ Hz}$) auftritt, dessen Intensität gegen Ende der Reaktion (Abb. 9) wieder stark zurückgeht. Ein nach vollständiger Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ aufgenommenes $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum (Abb. 8, S. 99) weist neben dem Signal für das Borazin 28a bei $-5,5 \text{ ppm}$ ein durch Kopplungskonstante und Lage vom Signal des Ausgangsproduktes unterscheidbares Dublett auf. Da das Phosphin-Boran jedoch





abreagiert hat, ordnen wir diese im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum auftretenden neuen Signale geringer Intensität dem dimeren $[\text{N}-(\text{Diphenylphosphino})\text{methylamino}]\text{dichlorboran}$ 31a zu. Auch dieses zerfällt schließlich in Borazin 28a und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$. Die Ergebnisse belegen den im Schema 2 zusammenfassend dargestellten Mechanismus. Der erste Schritt bei der Silazanspaltung von (Phosphinoamino)silanen des Typs 12 ist die Koordination des Borhalogenids am Phosphor nach (6) unter Bildung des Phosphin-Boran-Adduktes 29. Dieses entläßt $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ nach (b), wobei für den Übergangszustand ein fünfgliedriger Zyklus 30a angenommen sowie ein "Borylphosphininimin" 30b als Zwischenstufe durchlaufen wird. Einerseits stabilisiert sich im zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt b) 30b durch Dimerisation zu dem spektroskopisch identifizierten 31a, andererseits unter 1,2-Verschiebung gemäß (c) zum monomeren (Phosphinoamino)boran 27, das mit dem Dimeren 31a im Gleichgewicht steht. Das Monomer-Dimer-Gleichgewicht (e) wird durch die Disproportionierung des instabilen P-N-B-Systems 27 nach (d) unter Bildung der thermodynamisch stabilen Reaktionsprodukte $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PX}$ und $\text{B}, \text{B}', \text{B}''\text{-Trihalogen-N}, \text{N}', \text{N}''\text{-trimethylborazin}$ 28 gestört. Der vorliegende Zerfall beweist außerdem, daß weder die Dimerisation unter BP-Koordination 31a noch unter BN-Koordination, wie in 31b gezeigt, den nukleophilen Angriff des Halogenatoms am Phosphin-Phosphor verhindert.

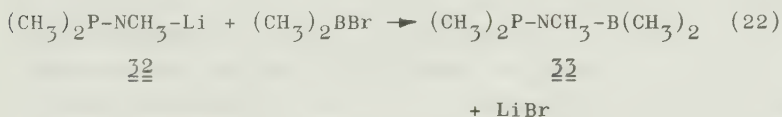
Der hier beschriebene Mechanismus läßt sich zwanglos auch auf die Reaktion von 12 mit Dialkyl- bzw. Diarylborhalogeniden übertragen (vgl. S. 93). Es ist jedoch wegen der schnell erfolgenden Si-N-Spaltung nicht möglich, die als Beleg die-

nenden Phosphin-Boran-Addukte zu isolieren. Einen Hinweis geben jedoch die zu Beginn der Reaktionen gemäß (13) auftretenden Niederschläge, die sich gegen Ende der Boran-Zugabe wieder auflösen. Die vorliegenden Untersuchungen berechtigen weiterhin zu der Annahme, daß (Phosphinoamino)silane immer dann erfolgreich an der Si-N-Bindung gespalten werden können, wenn das Phosphoratom hohe Nucleophilie, d.h. starke σ -Donoreigenschaften besitzt.

2.5 (Phosphinoamino)borane aus Aminophosphanen

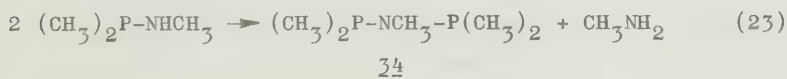
Ist die Donorqualität des Phosphors weniger ausgeprägt als die des Stickstoffs, dann sollten beim Angriff eines Borans bevorzugt (Phosphinoamino)borane entstehen. Diese Voraussetzung sollte bei N-metallierten Aminophosphanen gegeben sein, in denen durch die hohe Bildungstendenz der Metallsalze bei der Reaktion mit Borhalogeniden gemäß (6) die alternative Spaltung der P-N-Bindung unterdrückt werden könnte.

Dementsprechend bietet sich der Reaktionstyp (6) zur Darstellung des [N-(Dimethylphosphino)methylamino]dimethylborans 33 an, eine für spektroskopische Untersuchungen zweckmäßige Modellverbindung. Nach (22) führt die Einwirkung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ auf $(\text{CH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-Li}$ 32 in Äther/Hexan

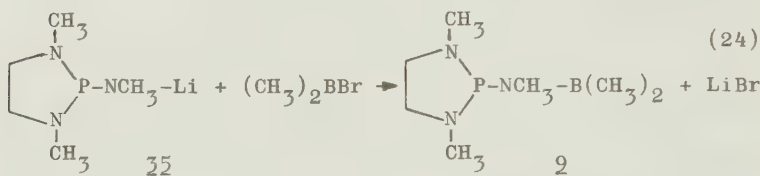


bei -70°C in 84proz. Ausbeute zu 33.

(Dimethylphosphino)methylamin ist jedoch schwer zugänglich. Die Aminolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$ mit Methylamin gelingt nur im fünfzehnfachen Überschuß des Amins ⁶⁵⁾. Das Phosphinoamin kondensiert rasch gemäß (23) und ist daher selbst unter 0°C nur einige Zeit stabil.



Das (Phosphinoamino)boran 33 läßt sich bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren. Nach (6) sollte auch das über (10) (s.S.90) nicht zugängliche (Phospholidinoamino)-boran 9 darstellbar sein. Seine Synthese nach (24) scheitert jedoch an der Instabilität des 1,3-Dimethyl-2-methylamino-1,3,2-diazaphospholidins, das im Gegensatz zu Literaturangaben ⁶⁷⁾ bereits bei Raumtemperatur unter Aminab-

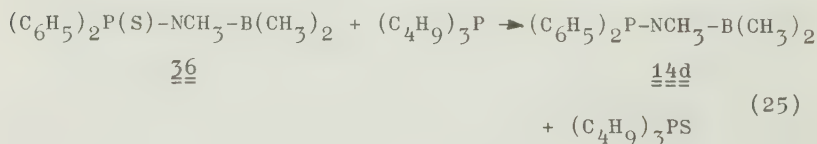


spaltung zum Diphospholidinoamin 8 kondensiert ⁶⁵⁾

Der Anwendbarkeit des Syntheseprinzips (6) sind daher wegen der z.T. präparativ schwer zu fassenden Aminophosphine $\text{X}_2\text{P}-\text{NHR}$ enge Grenzen gesetzt. Dagegen sind Thiophosphinylamino-Verbindungen, die zum Aufbau des $\text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{B}$ -Gerüsts erfolgreich eingesetzt werden können (vgl. B.VI. 2.4) über die Aminolyse von Thiophosphinsäurehalogeniden mit primären Aminen leicht darstellbar. Ihre Desulfurierung sollte zu Phosphinoaminoboranen führen.

2.6 (Phosphinoamino)borane aus (Thiophosphinylamino)boranen

Für die Entschwefelung von Thiophosphorylverbindungen eignet sich u.a. Tributylphosphin ⁸⁴⁾⁸⁵⁾. Dieses entschwefelt gemäß (5) auch [N-(Diphenylthiophosphinyl)methylamino]dimethylboran 36 bei einstündigem Kochen in Benzol zu 14d (25), das in 50proz. Ausbeute isoliert werden konnte. Die



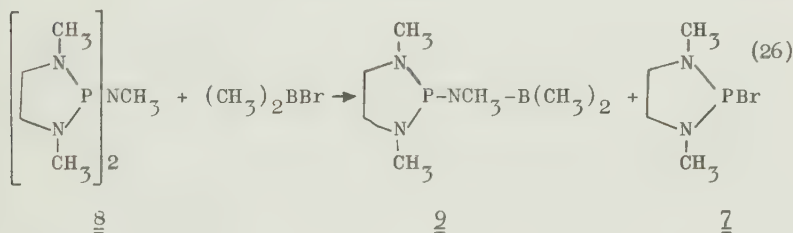
Methode bleibt jedoch beschränkt auf (Thiophosphinylamino)-

borane, deren P-Atome schlechtere Schwefelakzeptoren als das P-Atom in Tributylphosphin sind. Da die Desulfurierung meist $> 100^{\circ}\text{C}$ einsetzt, müssen die Phosphinoaminoborane bei dieser Temperatur noch stabil sein.

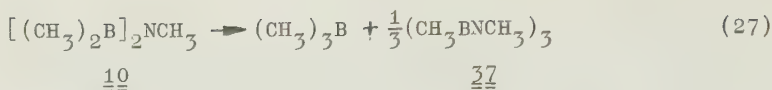
Daher bleibt die Entschwefelung von $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, und $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$) mit $\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ erfolglos.

2.7 (Phosphinoamino)borane aus Diphosphazanen

Die Umsetzung gemäß (10) verläuft bevorzugt unter Spaltung der P-N-Bindung des (Phospholidinoamino)silans 5. Bringt man jedoch das Diphosphazan 8 mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ zur Reaktion, dann sollte die Spaltung der P-N-Bindung nach (26) zum (Phosphinoamino)boran 9 führen. Bei Raumtempera-



tur findet keine Reaktion statt. Nach halbstündigem Erhitzen unter Rückfluß sind NMR-spektroskopisch neben 7 und 8 nur $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ und B,B',B"-Trimethyl-N,N',N"-trimethylborazin 37 nachzuweisen. Die präparative Durchführung der Reaktion steht noch aus. Folgenden Reaktionsverlauf erachten wir für möglich: Die nach (26) zunächst entstehende Verbindung 9 symmetrisiert sich im Sinne von (12) (S.91) zu N,N-Bis(dimethylboryl)amin 10 und zu Di(phospholidino)amin 8. $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ katalysiert die Zersetzung von 10 nach (27) in $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ und das Borazin 37²⁰. Läßt man jedoch $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ auf das Bis(dimethylphosphino)methylamin 34 einwirken, so fällt ein in fast allen gängigen Lösungsmitteln unlöslicher



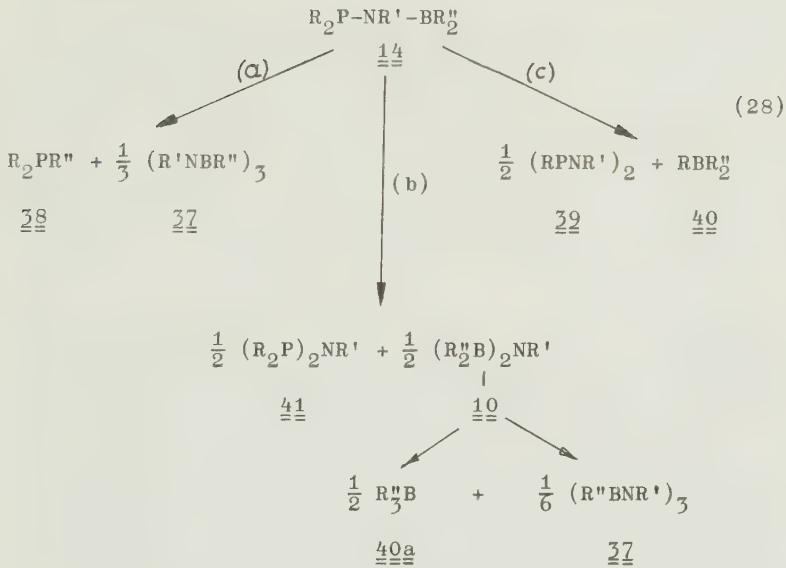
farbloser Niederschlag aus, der sich auch nach einstündigem Kochen in Chlorbenzol nur wenig löst. Im ^{11}B -Spektrum des Gelösten entdeckt man jedoch deutlich das Signal für $(\text{CH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ 33 bei -52,0 ppm, sowie ein schwaches Signal großer Halbwertsbreite bei -10 ppm, das dem "Addukt" vor der Spaltung zugeordnet wird. Da keine PB-Kopplung im intensitätsschwachen Signal erkennbar ist, ist die Frage nach einer B-P- oder B-N-Koordination im Addukt offen. Eine Bestätigung der ^{11}B -NMR-Aussage durch ^{31}P -NMR gelang bisher wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen in Chlorbenzol nicht.

2.8 Pyrolyse von (Phosphinoamino)boranen

Der Zerfall von Diborylaminen des Typs $\text{R}_2\text{B-NR}'\text{-BR}_2$ in Borazine und Boralkyl- bzw. Borarylverbindungen, in Abhängigkeit von der Wanderungsfähigkeit der Substituenten R und R' ist in Kapitel B.II.2. behandelt worden. Auch die Pyrolyse von B-N-Ketten führt in guter Übereinstimmung mit der von NÖTH und VAHRENKAMP ²⁰⁾ untersuchten Zersetzung von Bis-(dialkylboryl)aminen unter anderem stets zu thermodynamisch stabilen Borazinderivaten (vgl. B.III.2.5). Dem thermisch induzierten Zerfall einfacher (Phosphinoamino)borane des Typs $\text{R}_2\text{P-NR}'\text{-BR}_2$ stehen eine Reihe von Möglichkeiten offen, von denen drei in (28) dargestellt sind. [N-(Dimethylphosphino)methylamino]dimethylboran 33 ist 1/2 Std. bei 100°C völlig stabil. 33 zerfällt innerhalb einer Stunde bei 140°C in Trimethylphosphin 38a und Hexamethylborazin 37, d.h. im Sinne von (28a), gemäß (29). Dieses Ergebnis belegt erneut die hohe Bildungstendenz der Borazine ⁵²⁾, die die Wanderung



einer Methylgruppe vom Phosphor zum Bor nach (28c) unter



Bildung des Phosphetidins 39a und von $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ verhindert. Auch die Zersetzung nach (28b), die für den Zerfall von 9 gemäß (26) und (27) angenommen wird, kann im vorliegenden Fall eindeutig ausgeschlossen werden. Unter den Zersetzungsprodukten findet man weder $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ noch das Diphosphazan 41.

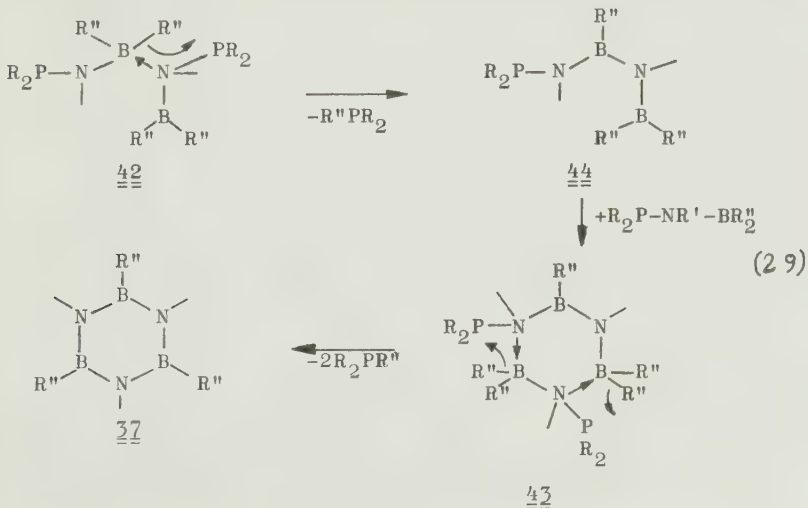


Abb. 11

Nimmt man für die thermische Zersetzung von 33 einen Mehrstufen-Prozess (Abb.11) über Addukte 42, und 43 als instabile Zwischenstufen an*, dann sollten sterisch anspruchsvolle Substituenten R, R' und R'' die Assoziation erschweren und folglich die Zersetzungsschwelle erhöhen.

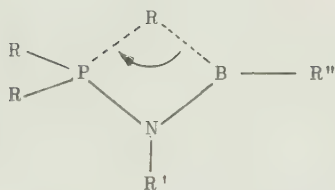
[N-(Diphenylphosphino)methylamino]dimethylboran 14d widersteht in der Tat 30 min bei 150°C. Erst bei 210°C setzt die Zersetzung gemäß (28a) ein. Sie ist nach 80 min quantitativ.

Diese größere Stabilität ist ein Hinweis dafür, daß die Zersetzung intermolekular erfolgt. Ein ähnlicher intermolekular verlaufender Zerfall konnte für einige B-N-Ketten (vgl.B.III.S.42) nachgewiesen werden. In diesem Zusammenhang sei auf die bereits bei Raumtemperatur einsetzende Zerfallsreaktion der instabilen (Phosphinoamino)borane 27 (S.97) mit R'' = X(Cl,Br) hingewiesen, die ebenfalls im Sinne von (28a) verläuft. Die deutliche Erniedrigung der Zersetzungsschwelle wird bei gleichzeitiger Erhöhung der Adduktbildungstendenz durch die besser wandernden Halogene hervorgerufen. Für 14d und 33 ist eine Entscheidung über die Molekularität der Reaktion noch nicht möglich, da aus apparativen Gründen keine NMR-Kinetik durchgeführt werden konnte**.

Ein intramolekularer Zerfall von (Phosphinoamino)boranen könnte über einen Vierring-Übergangszustand 45 unter anschließender 1,3-Verschiebung des Alkylrestes vom Bor zum Phosphor erfolgen. 45 ist jedoch mit einer stärkeren Winkeldeformation als in 42 und 43 verbunden, was zu einer Anhebung der Aktivierungsenergie führen sollte. Zudem müßte sich das zunächst entstehende monomere Borazin durch nachfolgende Trimerisation stabilisieren, während bei der diskutierten intermolekularen Zersetzung das Borazin aus der in zwei Schritten entstehenden Kette durch Ringschluß resultiert.

*) vgl. den Zerfall von Diborylaminen und B-N-Ketten, Kap.B. II. u. B.III.

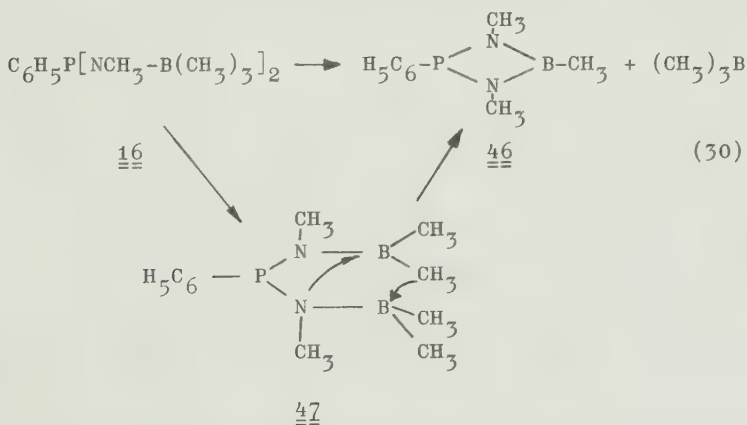
**) Die NMR-Meßzelle ist nicht genügend hoch heizbar und hält über 130°C die Temperatur nicht exakt konstant.



45

Ein intramolekularer Zerfall könnte jedoch bevorzugt sein, wenn ein energetisch günstigerer Übergangszustand als in 45 erreichbar ist. Die (Phosphinoamino)boran-Kette 16 könnte diese Forderungen erfüllen.

Nach einstündigem Erhitzen in o-Dichlorbenzol zum Rückfluß (180°C) läßt sich nahezu quantitativ $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ abkondensieren. Das Massenspektrum des Rückstandes zeigt zwar in geringer Intensität noch das Ausgangsprodukt 16 an, daneben mit größerer Intensität Fragmente mit der Masse 193 (vgl. Tab. 4, S. 139 und 178. Die Rolle des Basissignals übernimmt überraschenderweise die Spezies $\text{B}(\text{CH}_3)_3^+$. Dieser massenspektroskopische Befund legt einen Reaktions-



verlauf gemäß (30) nahe. Über 47 kann intramolekular $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ eliminiert werden, wobei als Primärprodukt das Diazaphosphaboretidin 46 entsteht. Im massenspektrometrischen Abbau

von 16 (s.S.56) tritt das Molekül 46 mit hoher Auftretts-
wahrscheinlichkeit als Fragment auf. Dort tritt es mit
98,5% als protoniertes Ion auf. Die weitere Fragmentierung
im Spektrum des Pyrolyserückstands legt nahe, daß 46 auch
als unabhängiges Teilchen existieren kann und nicht durch
den massenspektrometrischen Abbau entstanden sein muß.*

In diesem Zusammenhang sei auf die Zersetzung des Tris-
[N-(dimethylboryl)methylamino]borans und verwandter Amino-
boranketten hingewiesen, für die ein intramolekularer Ver-
lauf nachgewiesen werden konnte (vgl.Kap.B.III.2, S.42).

2.9 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

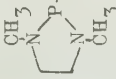
2.9.1 ^{11}B -, ^{31}P - und ^{14}N -NMR-Spektren

Über die Substituentenverschiebung $\Delta^{11}\text{B}$, $\Delta^{31}\text{P}$ und $\Delta^{14}\text{N}$
läßt sich der Einfluß des Phosphinorestes auf die BN-Bin-
dung bzw. der Einfluß des Borylrestes auf die PN-Bindung
systematisch erfassen. Als Basis für $\Delta^{11}\text{B}$ dienen die
 $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der "unsubstituierten" Dialkyl- bzw. Diaryl-
borylmethylamine $\text{R}_2\text{B-NHCH}_3$, für $\Delta^{31}\text{P}$ die $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der
entsprechenden Aminophosphine $\text{R}_2\text{P-NHCH}_3$ sowie für $\Delta^{14}\text{N}^{**}$
die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte beider als Bezugssysteme dienenden Amino-
verbindungen. Die bei ca. 40°C gemessenen ^{11}B -NMR-Verschie-
bungen der untersuchten Verbindungen belegen die Koordina-
tionszahl 3 für das Boratom. Der gleiche Befund läßt sich
aus den ^{31}P -NMR-Spektren für den Phosphor entnehmen. Auch
durch kryoskopische und massenspektrometrische Molekular-
gewichtsbestimmungen können Dimere wie 48 oder 49 im Meß-
temperaturbereich eindeutig ausgeschlossen werden. Es sei
jedoch auf die bei der (Phosphinoamino)boran-Bildung (S.104)
nachweisbare Dimerisation von $\text{R}_2\text{P-NR}'\text{-BX}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ im
Sinne von 31a hingewiesen. Das bei -70°C aufgenommene ^{11}B -
NMR-Spektrum von 32 weist im Bereich für tetrakoordiniertes

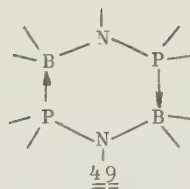
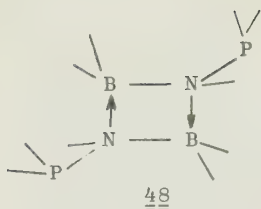
*) Eine eindeutige Aussage über den Zersetzungsmechanismus
kann jedoch erst nach Durchführung des Experiments in
präparativem Maßstab und nach Isolierung der Pyrolyse-
produkte erfolgen.

**) Phenylsubstituierte Verbindungen ergeben sehr breite oder
nicht lokalisierte ^{14}N -Signale wegen zusätzlicher Nach-
bargruppenanisotropieeffekte.

Tab. 1 ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Daten von (Phosphinoamino)boranen a)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ ^{b)} (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}$ ^{b)} (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\Delta^{31}\text{P}$ ^{b)} (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{N}$ (ppm)	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{\underline{33}}$	-51,7	-26,2	-3,6	+276	-6 (-80) e)	C_6H_6
$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ CH_3	$\underline{\underline{4}}$	-37,0	-27,6	-5,0	+298	-15 (-58) e)	CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{\underline{14d}}$	-51,5	-52,8	-6,0	+295 $\pm$ 5	+13 (-55) e)	CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\underline{\underline{14e}}$	-52,8	-52,7	-5,9	+315 $\pm$ 10	?	C_6H_6
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{nC}_4\text{H}_9)_2$	$\underline{\underline{14b}}$	-54,5	-53,3	-6,5	?	?	CDCl_3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\underline{\underline{14a}}$	-48,8	-55,0	-8,2	?	?	CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\underline{\underline{16}}$	-53,8	-86,3	-12,5	+284	+2	CH_2Cl_2
 $\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ^{d)}	$\underline{\underline{9}}$	-53,8	-8,1	-75,0	-35,5	?	C_6H_6

- a) $\delta^{11}\text{B}$: $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$: -45,7 ppm, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$: -46,8 ppm, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$: -47,1 ppm $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$: -40,8 ppm; Standard: $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\delta^{31}\text{P}$: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3$: -46,8 ppm, $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NHCH}_3$: -22,6 ppm, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NHCH}_3)_2$: -73,8 ppm, $\delta^{14}\text{N}$: $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$: +282, $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NHCH}_3$: +356; Standard: 85% H_3PO_4 ;
b) $\Delta^{11}\text{B}$: Substituentenverschiebung bez.a. die unter a) aufgeführten, als Standard dienenden Verbindungen ($\Delta^{11}\text{B}$: $\delta^{11}\text{B}(\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{PR}_2'')-\delta^{11}\text{B}(\text{R}_2\text{B}-\text{NHR}')$ bzw. $\Delta^{31}\text{P}=\delta^{31}\text{P}(\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{PR}_2'')-\delta^{31}\text{P}(\text{NHR}'-\text{PR}_2'')$)
c) $\Delta^{11}\text{B}$ bez.a. $\delta^{11}\text{B}$: -32,4 ppm $(\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2)$; d) vgl. Tab. 2^{c)} e) bez.a. $\delta^{14}\text{N}$ der $\text{R}_2\text{P}-\text{NR}'$ -Verbindungen



Bor bei 0 ppm ein Resonanzsignal mit großer Halbwertsbreite* neben dem des Monomeren bei -52 ppm auf. Da keine Aufspaltung des Resonanzsignals bei 0 ppm (BP-Kopplung) zu erkennen ist, bleibt die Frage offen, ob eine Dimerisation gemäß 48 unter BN-Koordination oder gemäß 49 unter BP-Koordination stattfindet. Das bei -70°C aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum deutet auf eine BP-Koordination hin. Sie wird bei der Diskussion der Phosphin-Boran-Addukte (S.122) näher begründet.

Die Substitution des H-Atoms am Stickstoff in $\text{R}_2\text{B-NHCH}_3$ durch die Phosphino-Gruppe verschiebt das ^{11}B -NMR-Signal um 6-8 ppm feldabwärts. Der Abschirmungsverlust ist geringer, wenn als Reste R am Boratom Methyl- oder Phenylgruppen vorliegen. Die Verschiebung der ^{11}B -NMR-Signale zu tieferem Feld ist ein Indiz für die Verminderung der Elektronendichte am Boratom. Auf Grund der Elektronegativitätsunterschiede allein wäre diese nicht erklärbar. Sterische Effekte, hervorgerufen durch voluminöse Reste R am Phosphor, beeinflussen die ^{11}B -Abschirmung nur wenig, wie ein Vergleich der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von 33 und 14d zeigt. Frühere Untersuchungen ⁸⁷⁾ zeigten die Abhängigkeit der Elektronendichte am Bor in Aminoborane von den (pp) π -Wechselwirkungen zwischen B- und N-Atom auf. Daher folgt aus den ^{11}B -Daten der (Phosphinoamino)-borane, daß der Phosphor π -Akzeptoreigenschaften besitzt. Als Element der dritten Periode kann der Phosphinphosphor leere d-Bahnfunktionen geeigneter Symmetrie zur (d $\leftarrow$ p) π -Rückbindung benutzen, die hier zu einer Schwächung der (p $\rightarrow$ p) π -Rückbindung auf der Aminoboranseite führt (Abb.1).

Dies belegt der Vergleich von ^{11}B -Daten der (Phosphinoamino)-borane mit denen der Hydrazinoborane ¹⁹⁾. So fand man z.B. für $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH-B}(\text{CH}_3)_2$, $\delta^{11}\text{B}$ zu -45,5 ppm ⁸⁹⁾, ein Wert der

*) Wegen der starken Kühlung des ^{11}B -Meßkopfes führen Homogenitätsschwankungen des Magnetfeldes zu einer Verschlechterung des Auflösungsvermögens.

sich praktisch nicht von dem des "unsubstituierten" Amino-borans unterscheidet, obwohl die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe bedeutend elektronegativer ist als das H-Atom. Dieser Befund läßt sich zwanglos mit dem Fehlen leerer d-Bahnfunktionen zur Ausbildung von $(\text{dp})\pi$ -Bindungen neben anderen Faktoren (nichtbindende Wechselwirkung der beiden freien Elektronen-paare der N-Atome) erklären.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von (Silylamino)boranen $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, die mit denen der untersuchten (Phosphinoamino)borane übereinstimmen. Auch das Silizium sollte also über d- π -Akzeptoreigenschaften verfügen, die mit denen des Phosphinphosphors vergleichbar sind. Wie aus den $\delta^{11}\text{B}$ -Daten weiterhin hervorgeht, sind diese weitgehend unabhängig (vgl. Tab. 1) vom P-Substituenten. Jedoch kommt die "puffernde Wirkung" der Phenylgruppe in (Phosphinoamino)boranen beim Ersatz der B-ständigen Alkyl- durch Phenylgruppen in einem geringeren Abschirmungsverlust für das Boratom zum Ausdruck. Der Elektronenabzug durch die R_2P -Gruppe wird durch $(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen des Bors mit den Phenylresten teilweise kompensiert.

Die in Tab.1 aufgeführte relative Substituentenverschiebung $\Delta^{11}\text{B}$ steigt im Verbindungstyp $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{BR}_2$ mit der "Größe" der Substituenten R in der Reihe: $\text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_4\text{H}_9 < \text{C}_6\text{H}_5$ an (Abb.12). Da bis auf die Variation der Substituenten R das Molekülgerüst in 14a bis 14d unverändert bleibt,

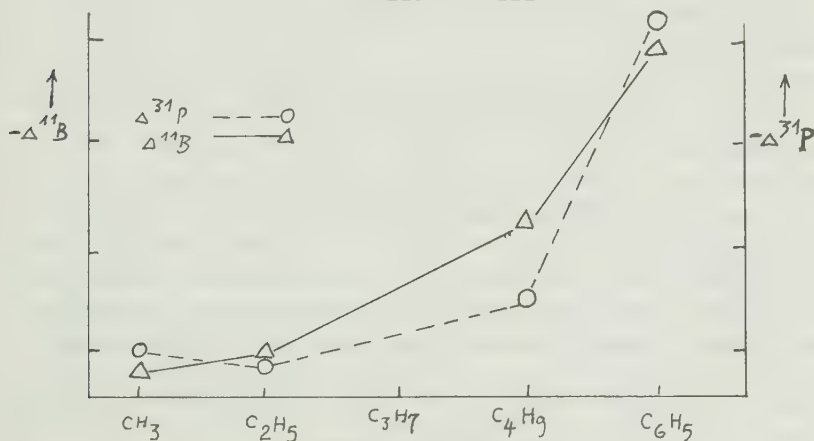


Abb. 12

könnte man die Zunahme des Betrages von $\Delta^{11}\text{B}$ mit einer zunehmenden Verdrillung der C_2BN -Ebene gegen die $\text{B}(\text{CNP})$ -Ebene (Abb.13) interpretieren, die auf einer größeren Raumerfüllung der Reste R beruht. Die durch die Geometrie des

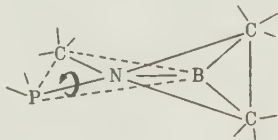


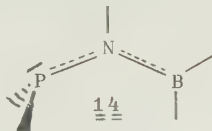
Abb. 13

Molekülgerüsts hervorgerufene zusätzliche Schwächung der π -Wechselwirkungen in 14 spiegelt sich auch in einer negativen Substituentenverschiebung $\Delta^{31}\text{P}$ (Abb.12) wieder, die einen ähnlichen Gang wie $\Delta^{11}\text{B}$ aufweist. Der vergleichsweise hohe Abschirmungsverlust des P-Atoms in 14a könnte durch eine Verdrillung um die PN-Achse und/oder durch Winkeldeformationen am P-Atom durch die sperrigen Phenylreste am Bor erzwungen werden (Abb.13). Unabhängig von den oben diskutierten sterischen Einflüssen führt die Einführung des Boryl-Restes in Aminophosphine zu einem Abschirmungsverlust des Phosphors um 4 bis 8 ppm.

In gleicher Weise spricht auch die ^{14}N -Resonanz auf die π -Akzeptoreigenschaften der Phosphino- und der Borylgruppe an. $\Delta^{14}\text{N}$, soweit experimentell zugänglich, nimmt die beträchtlichen Beträge von -50 ppm bis -80 ppm an*. Die Einführung der R_2B -Gruppe in Aminophosphine hat also eine vergleichsweise stärkere Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff zur Folge, als die Einführung des Phosphinorestes in Aminoborane. Den analogen Effekt beobachtete man bei der Einführung des Silylrestes am N-Atom in Aminoborane¹⁶⁾. Diese Befunde lassen sich qualitativ so erklären, daß die π -Elektronendichte am N-Atom durch eine (pp) π -Wechselwirkung stärker vermindert wird als durch eine (dp) π -Beziehung. Die Konkurrenz des Phosphors mit dem Bor um das freie Elektronenpaar am Stickstoff in (Phosphino-amino)boranen führt zu einer Tieffeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals, dessen Lage für eine weitgehende sp^2 -Hybridi-

*)wdh.: Def.v.Tab.1 : $\Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}(\text{R}_2\text{P-NR}'-\text{BR}_2) - \delta^{14}\text{N}(\text{R}_2\text{P-NHR}')$
bzw. $\Delta^{14}\text{N}: \delta^{14}\text{N}(\text{R}_2\text{P-NR}'-\text{BR}_2) - \delta^{14}\text{N}(\text{HNR}'-\text{BR}_2)$

sierung des N-Atoms ¹⁶⁾ spricht. Da die Tieffeldverschiebung mit einer stärkeren Delokalisierung des N-Elektronen-



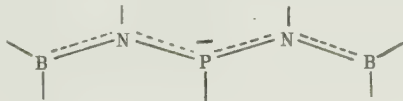
paares und einem Anstieg des Beitrages von σ_p zur Abschirmung erklärt wird ^{16) 37)}, läßt sich die Bindung im P-N-B-Gerüst gemäß 14 beschreiben.

2.9.2 ¹H-NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren bestätigen die aus den ¹¹B-¹⁴N- und ³¹P-Daten gezogenen Schlüsse (Tab.2). Die Lage der P-ständigen Phenyl- bzw. Methylgruppen weisen keine Anomalien auf. Zwei getrennte Signalgruppen im Verhältnis 3:2 findet man für 14a im Phenylprotonenbereich, ein zusätzlicher Hinweis für die bereits diskutierte (Abb.13) Verdrillung um die P-N- sowie um die B-N-Achse. Dieser Befund schlägt sich auch in einer verglichen mit 14b und 14c größeren Tieffeldverschiebung der NCH₃-Protonen nieder.

In der PNB-Kette 6 und der BN-Kettenverbindung CH₃B[NCH₃-B(CH₃)₂]₂ (vgl. Tab. 2 Kap.B.III, S. 58) sind die Signale der NCH₃-Protonen verglichen mit (CH₃)₂B-NHCH₃ um den gleichen Betrag feldabwärts verschoben ($\Delta^1_{\text{H}_{\text{NCH}_3}}: -0,23$ ppm). Dieser hohe Abschirmungsverlust ist weniger auf die Verdrillungseffekte als auf eine stärkere Delokalisierung des freien Elektronenpaares der beiden N-Atome als Folge von Konjugationseffekten im Sinne von Abb.15 aufzufassen.

Abb.15



Die dadurch bedingte Schwächung der P-N-Bindungen kommt auch in dem $\Delta^{31}\text{P}$ -Wert von -12,5 ppm zum Ausdruck (vgl. die Verbindungen in Tab.1). Hierdurch erfahren die in Kap.B.VIII.

Tab.2 ^1H -NMR-Daten von (Phosphinoamino)boranen
(interner Standard: TMS)

Verbindung	$\delta_{\text{R}_2\text{P}}$ (ppm)	δ_{NR}' (ppm)	$^3J_{\text{PNCH}}$ (Hz)	δ_{BR}'' (ppm)	$^4J_{\text{PH}}$ (Hz)	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{\underline{22}}$ -1,14 ^a _D	-2,74 _D	2,57	-0,47 _M (br)		CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\underline{\underline{4}}$ -1,13 ^b _D	-3,27 _M	2,30	-0,33 _D	0,5	CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	$\underline{\underline{14d}}$ -7,35 _M	-2,62 _D	2,70	-0,83 _D -0,52 _S	2,0	CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\underline{\underline{14c}}$ -7,20 _M	-2,50 _D	2,60	-0,95 _M	?	CDCl_3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\underline{\underline{14b}}$ -7,15 _M -7,40 ^{Sch}	-2,53 _D	2,70	-0,90 bis -1,60 _M	?	CDCl_3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\underline{\underline{14a}}$ -7,00 bis -7,60 _M	-2,70 _D	2,10	-7,40 _M	?	CH_2Cl_2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\underline{\underline{16}}$ -7,40 _M	-2,87 _D	2,40	-0,68 _D -0,52 _S	2,6	CH_2Cl_2
	$\underline{\underline{9}}$ -2,74 ^d _D (NCH ₃)	-2,71 _D	5,00	-0,50 _D -0,25 _S	2,1 ?	C_6H_6

a) $^2J_{\text{PH}}$: 6,87Hz, b) $^2J_{\text{PH}}$: 5,30Hz, c) nur spektroskopisch identifiziert, Zuordnung fraglich
d) $^3J_{\text{PH}}$: 11,7Hz

ausführlich diskutierten Zusammenhänge zwischen vicinaler PH-Kopplung bzw. Fernkopplung mit dem π -Bindungsmodell Abb. 1 der P-N-B-Verbindungen eine weitere Bestätigung. Ohne den Ausführungen in Kap. B. VIII. vorzugreifen, soll hier das aus Tab. 2 hervorgehende Tatsachenmaterial zur Strukturaufklärung mit Hilfe der beobachteten PH-Kopplungen dargelegt werden.

Die Signale der NCH_3 -Protonen der untersuchten Verbindungen weisen eine PH-Kopplungskonstante $^3J_{\text{PH}}$ in der Größenordnung von 2,5 Hz auf. Sie sind bezüglich ihres Betrages neben denen einiger Diphosphazane ^(60,88) die bisher kleinsten Kopplungskonstanten in Aminophosphinen. $^3J_{\text{PNCH}}$ von $\text{R}_2\text{P-NCH}_3\text{-BR}_2'$ ist um 3-7 Hz kleiner als $^3J_{\text{PNCH}}$ von $\text{R}_2\text{P-NHCH}_3$. Wir führen diese Abnahme vor allem auf eine Verminderung der π -Elektronendichte in der PN-Bindung zurück (näheres s. S. 178), was auch durch den Abschirmungsverlust der P-Kerne (vgl. Tab. 1) bestätigt wird.

Weitere Informationen über Bindungsverhältnisse gewähren die ^1H -NMR-Daten der R_2B -Gruppen, die im Vergleich mit den Bezugssystemen um 0,2 bis 0,6 ppm feldabwärts verschoben sind. Die beiden B-ständigen Methylgruppen der (Phosphino-amino)borane 14d und 16 sind magnetisch nicht äquivalent, da sie zwei voneinander getrennte Resonanzfrequenzen bei 30°C mit $\Delta\nu = 22$ bzw. 10 Hz aufweisen. Die Rotation um die B $\rightarrow$ N-Bindung ist somit gehemmt (Abb. 16 und 17). Die Koaleszenz erfolgt für 14d bei 106°C und für 16 bei 92°C*. Im Gegensatz dazu ist in 33 die Rotation um die B $\rightarrow$ N-Bindung bei Raumtemperatur nicht mehr gehemmt. Eine Aufspaltung der H_3CB -Signale erfolgt erst bei ca. -30°C. Sie erreicht ihren größten Wert bei -72°C mit $\Delta\nu = 18,2$ Hz. Da sich $\delta^{11}\text{B}$ sowie $\delta^1\text{H}$ der NCH_3 -Gruppe von 14d und 33 innerhalb der Fehlergrenze gleichen, kann die drastische Erniedrigung der Koaleszenztemperatur nur eine Folge der sterischen Entla-

*) Zur Berechnung und Diskussion der Aktivierungsparameter dieser und weiterer N-funktioneller Aminoborane vgl. D Anhang.

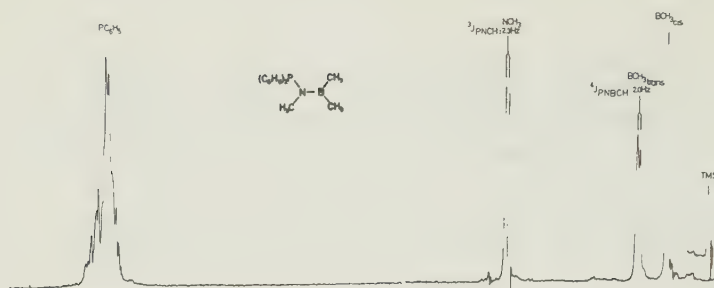


Abb.16 ^1H -NMR-Spektrum von 14d

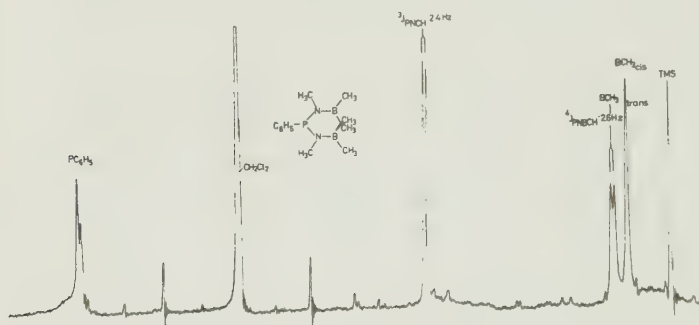


Abb.17 ^1H -NMR-Spektrum von 16

stung des Moleküls durch Substitution der P-gebundenen Phenyl- gegen die Methylgruppen sein. Die für 33 berechnete Aktivierungsenergie für die Rotation um die BN-Bindung* bildet deshalb ein realistischeres Maß für den durch (pp) - Rückbindung hervorgerufenen Anteil an der Gesamtbindungsenergie als der Wert für 14d oder 16.

Für die Verbindungen 4, 9, 14d und 16 werden Fernkopplungen des P-Kerns mit den H_3CB -Protonen beobachtet (Abb.16 und 17). Die Kopplung über vier Bindungen hinweg wurde durch Aufnahme von 60 MHz- und 100 MHz-Spektren gesichert. Kopplungen dieser Art über BN-Bindungen hinweg sind bisher nicht beschrieben. System von den wenigen in der Literatur bekannt gewordenen Vertre-

*) siehe Fußnote S.119

tern des Typs $R_2P-NR'-E(CH_3)_n$, in denen $^4J_{PH}$ beobachtet werden konnte (65) 88), haben die $^4J_{PH}$ -Werte von (Phosphinoamino)boranen den größten Betrag. Sie liegen in der für ungesättigte organische Systeme (89) und für Vinyl-Phosphorverbindungen (32) gefundenen Größenordnung. Ein besonderer Hinweis auf die Molekülgeometrie von 14d und 16 bietet die PH-Kopplung deshalb, weil die Spin-Spin-Wechselwirkung über vier Bindungen nur mit der feldabwärts verschobenen, der durch Rotationshemmung nicht mehr magnetisch äquivalenten B-ständigen Methylgruppen erfolgt (Abb.16 und 17). Wie in Kap.B. VIII. gezeigt, erfolgt Kopplung mit der zum P-Atom transständigen Methylgruppe (Abb.18). Sterisch bedingte, die Rotation um die P-N-Bindung behindernde Wechselwirkungen der B-Methylgruppen mit dem übrigen Molekül-

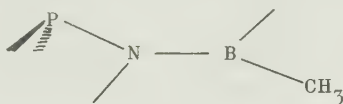


Abb.18

gerüst (z.B. mit den P-gebundenen Phenylresten) sorgen für eine starre Einhaltung der für die Kopplungstransmission wichtigen Translage sowie für die Planarität des PNBC₂-Gerüstes. Folgender Strukturvorschlag für 14d als ausgewähltes Beispiel ist mit den spektroskopischen Daten vereinbar (Abb.19).

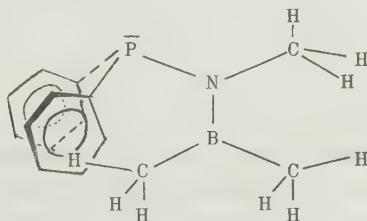


Abb.19

2.9.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen an [(Silylamino)phosphin]boranen $(C_6H_5)_2P(BX_3)-NCH_3-Si(CH_3)_3$, 29a, 29b

Die ^{11}B -Daten der in Tab.3 aufgeführten Verbindungen 29a und 29b bestätigen die Tetrakoordination des Boratoms. Die durch BP-Kopplung hervorgerufene Aufspaltung der ^{11}B -NMR-Signale belegt die Koordination am P-Atom (vgl. Abb.7). Die Kopplungskonstanten J_{BP} von 29a und 29b weichen nur wenig

Tab.3 1H -, ^{11}B - und ^{31}P -NMR-Daten der [(Silylamino)phosphin]borane $(C_6H_5)_2P(BX_3)-NCH_3-Si(CH_3)_3$, X = Cl 29a, X = Br, 29b, $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ 13 und anderer Vergleichsverbindungen

Verbindung	R_2P (ppm)	NCH_3 (ppm)	$^3J_{PH}$ (ppm)	$SiCH_3$ (ppm)	^{11}B (ppm)	$^1J_{BP}$ (Hz)	^{31}P (ppm)	Lsg.-mittel
<u>29a</u>	-7,30 _M	-3,13 _D	12,8	-0,03 _S	-4,05 _D	178,5	-23,5	CH ₂ Cl ₂
	-7,50 _M							
<u>29b</u>	-7,35 _M	-3,02 _D	14,0	-0,05 _S	+11,6 _D	166,5	-12,3	CH ₂ Cl ₂
	-7,60 _M							
<u>13</u>	-7,30 _M	-2,35 _D	5,0	-0,27 _S			-48,7	CH ₂ Cl ₂
$(C_6H_5)_3PBCl_3$						- 4,2 _D	157,0	+43,5
$(C_6H_5)_3PBBr_3$						+14,2 _D	147,0	+54,3
$(C_6H_5)_3P$							- 7,0	

von $^1J_{BP}$ der Triphenylphosphinboran-Addukte (Tab.3) ab. Auch die $\delta^{11}B$ -Werte sind einander sehr ähnlich. Die Signale der BBr₃-Addukte erscheinen, verglichen mit denen der BCl₃-Addukte, um 17 bzw. 20 ppm bei höherem Feld. Hingegen ist der Betrag der Kopplungskonstanten $^1J_{BP}$ der BBr₃-Addukte kleiner als der der BCl₃-Addukte. COWLEY und DAMASCO ⁹⁰⁾ kamen zu dem Schluß, daß a) bis auf wenige Ausnahmen die BP-Kopplung in Phosphin-Boranen ein positives Vorzeichen besitzt und b), daß diese ein direktes Maß für relative Stärke der

dativen Bindung zwischen Bor und Phosphor ist. Die vergleichsweise kleinere Kopplungskonstante von $\underline{\underline{29b}}$ und die geringere thermische Stabilität bestätigen diesen Zusammenhang.

Erwartungsgemäß ist der Phosphor in $\underline{\underline{29}}$ besser abgeschirmt als i freie (Phosphinoamino)silan $\underline{\underline{13}}$, da der " p^3 "-Phosphor in " sp^3 "-Phosphor übergeht ⁹²⁾. In Analogie zu den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten ist das $\delta^{31}\text{P}$ -Signal für $\underline{\underline{29b}}$ verglichen mit $\underline{\underline{29a}}$ um 11 ppm hochfeld-verschoben.

Die Zuordnung der ^1H -Daten bereitet keine Schwierigkeiten. Die von SCHERER und WOKULAT ⁶⁷⁾ gefundene Zunahme der Kopplungskonstanten, $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$, bei der Schwefelung des Phosphors in (Phosphinoamino)silanen (vgl. auch Kap. B. VI. S. 157, B. VII. S. 168) stellt man auch bei der Bildung der Phosphinboran-Addukte $\underline{\underline{29a}}$ und $\underline{\underline{29b}}$ fest. Der unterschiedliche Anstieg von $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ kann nicht nur auf der Basis eines erhöhten Beitrags des Fermi-Kontaktterms zur Kopplung wegen eines größeren s-Charakters in der PN-Bindung erklärt werden. Hyperkonjugationswechselwirkungen ⁹⁰⁾ eines Pseudo- $\tilde{\pi}$ -Orbitals der BX_3 -Gruppe mit einem leeren 3d-Orbital des Phosphors gemäß Abb. 20 könnten die $(dp)\tilde{\pi}$ -Wechselwirkungen in der PN-Bindung und somit auch $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ beeinflussen. Inwieweit ein Zusammenhang zwischen $^1\text{J}_{\text{BP}}$ und $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ besteht, kann erst nach

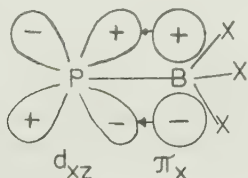


Abb. 20

Untersuchung einer größeren Anzahl von Phosphinboran-Addukten mit PNCH-Bindungen entschieden werden. Eine weitere Folge der Adduktbildung ist die enorme Tieffeldverschiebung der NCH_3 -Protonen in $\underline{\underline{29a}}$ und $\underline{\underline{29b}}$, verglichen mit denen des (Phosphinoamino)silans $\underline{\underline{13}}$.

Auch bei der Dimerisation der (Phosphinoamino)borane sollte die BP-Koordination mit einer Erhöhung des Betrages der PH-Kopplungskonstante $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$ verbunden sein. Im Gegensatz zu

Verbindungen des Typs 29 wird jedoch der Betrag der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PNCH}}$ in P-N-B-Systemen durch die Borylierung erniedrigt (s.S.158), so daß die Zunahme von $^3J_{\text{PNCH}}$ bei der Dimerisation nicht so groß, die Differenz $J_{\text{P}}^{\text{VNCH}} - J_{\text{P}}^{\text{IIIINCH}}$ jedoch gleichgroß sein dürfte, wie bei der Addukt-bildung in 29a oder 29b. Diese Vorstellungen werden durch ein Dublett, das der NCH_3 -Gruppe des Dimeren 31a zugeordnet wird (s.Abb.9, S.100), ebenso bestätigt, wie durch die NMR-Daten des bei -70°C zum Teil dimer vorliegenden (Phosphino)borans 33 (Abb.21). Neben dem hochfeldverschobenen NCH_3 -Dublett bei $-2,4$ ppm, $^3J_{\text{PNCH}}: 11,5$ Hz findet man ein schwach ausgeprägtes Multiplett für die PCH_3 -Protonen des Dimeren bei tieferem Feld als die des Monomeren und bereits hochfeld von TMS die Signale für die BCH_3 -Protonen mit einer Aufspaltung von $15,6$ Hz. Ob die Aufspaltung durch eine Kopplung $^3J_{\text{PBCH}}$ oder durch die magnetische Nichtäquivalenz der B-ständigen Methylgruppen hervorgerufen wird, ist noch zu klären. Da Kopplungen von dieser Größenordnung für J_{PBCH} unbekannt * sind, scheint die Nichtäquivalenz wahrscheinlicher.

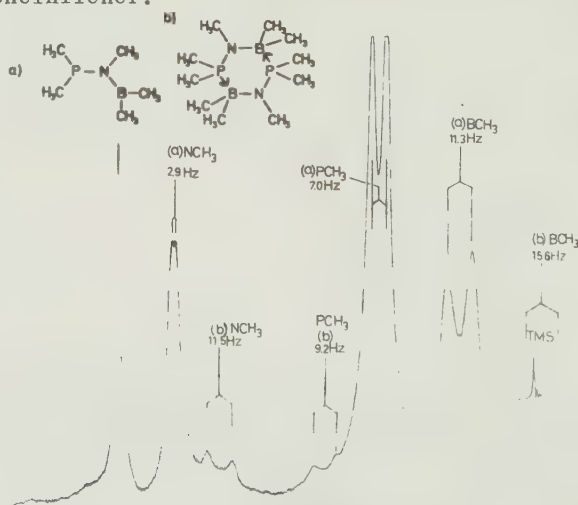


Abb. 21

*) $J_{\text{PBCH}}: 2,3$ Hz für $(\text{CH}_3)_3\text{PB}(\text{CH}_3)_3$

2.10 Massenspektrometrische Untersuchungen

Im Gegensatz zu den Massenspektren der BN-Verbindungen vom "N-Unterschuß-Typ" (vgl. Kap. B. III, 2, 7). sind die Spektren der (Phosphinoamino)borane 16 und 33 durch das Auftreten des Molekülions charakterisiert. Dieser Befund spricht für eine Stabilisierung des entstehenden Radikalkations durch die elektronenreiche Phosphinogruppe. Ionen der Masse M-15 sind jedoch auch beim Abbau von 16 und 33 sehr intensiv. In Tab. 4 sind die relativen Intensitäten der Bruchstücke bei der Fragmentierung der Verbindungen 16, 33 und 34 bei einer Elektronenenergie von 70 und 20 eV erfaßt. Im 70 eV-Spektrum von 33 übernimmt das Ion M-15, im 20 eV-Spektrum das Molekülion die Rolle des Basissignals. Dagegen bleibt bei der Ionisierung von 34, dem Diphosphazan, bei 70 eV und 20 eV das Molekülion das intensivste Signal. Mit praktisch gleicher Intensität tritt bei 70 eV $(\text{CH}_3)_2\text{P}=\text{NCH}_3^+$ als Hauptfragment auf. Phosphazenbruchstücke bestimmen auch den Abbau von 33 sowie von 16. Im 70 eV-Spektrum der P-N-B-Kette findet man als Bruchstück hoher Auftrittswahrscheinlichkeit $\text{C}_6\text{H}_5(\text{H})\text{P}=\text{NCH}_3^+$. Dieser Befund bestätigt massenspektrometrisch die Stabilität des P=N-Gerüsts.

Der Abbau von 33 und 16 kann durch metastabile Übergänge zum größten Teil gesichert werden. In Abb. 22 ist der Abbau von 33 zusammengefaßt. Über das Auftreten weiterer Bruchstücke informiert die Tab. 4. Der zweimaligen Abspaltung einer H_3C -Gruppe folgt schließlich der Austritt des Phosphoratoms unter Bildung des Aminoboranfragments. Dieser Vorgang steht mit der oben erwähnten Stabilität von P=N-Bruchstücken beim Zerfall von 34 und 16 in scheinbarem Widerspruch, läßt sich jedoch mit der vergleichsweise größeren Stabilität der BN-Bindung erklären. Eine Unterstützung dieser Vorstellung bietet die thermisch induzierte Zersetzung von 33, die unter Lösen der PN-Bindung zu Gunsten der BN-Bindung gemäß Gleichung (29) S. 109 verläuft. Interessant ist in diesem Zusammenhang die bei 70 eV zu 12% und bei 20 eV zu 19% auftretende, durch metastabilen Übergang gesicherte Fragmentierung des Diphosphazans 34 gemäß (31). Das Diphosphin wird als Radikalkation unter Verlust der NCH_3 -Gruppe gebildet. Im

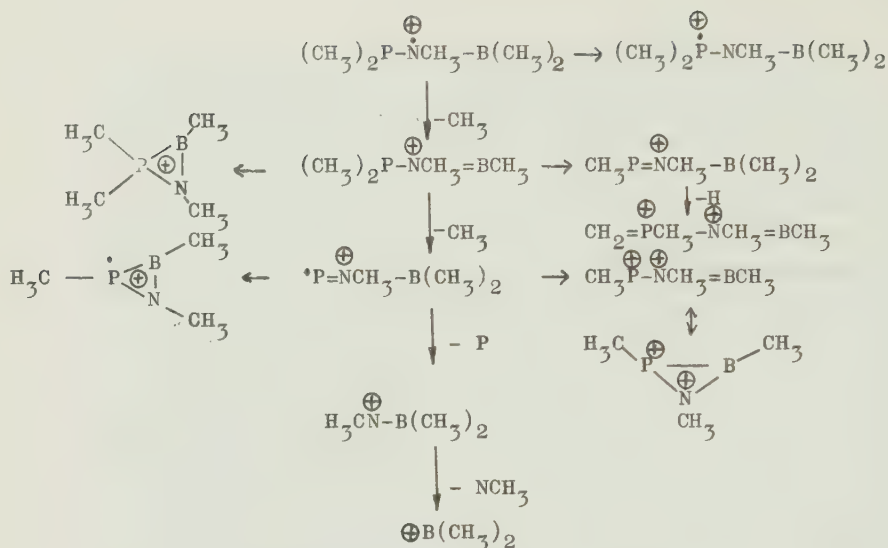
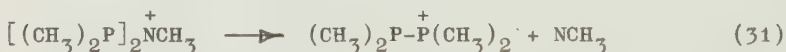


Abb.22 Fragmentierung von 33

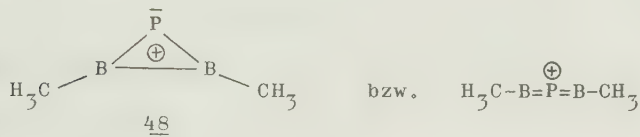
Vordergrund steht jedoch die Fragmentierung unter Methylgruppenverlust und Erhalt des PN-Gerüsts. Sie kann aller-



dings nicht durch metastabile Peaks gestützt werden.

Besonders deutlich kommt die Analogie der (Phosphinoamino)-borankette mit dem an anderer Stelle bereits diskutierten Tris(borylamino)boran 17 (s.Kap.III, 2.7.S.58) im massenspektrometrischen Abbau zum Ausdruck. Wie bei 17 ist auch bei 16 die Bildung des Fragmentes M-55 (bei 70 eV Basis-signal) typisch, das dem protonierten Diazaphosphaboretidin (s.Abb.23) 46a entspricht. Gleichzeitig tritt in geringer Intensität (vgl.Tab.4, S.130) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ auf. Dieser Befund legt einen zur Pyrolyse von 16 analogen Zerfall nahe, der sich aber durch einen metastabilen Übergang nicht bestätigen läßt. Die Funktion des Basissignals übernimmt bei 20 eV neben dem Molekülion $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3\text{H}$. Ein im 70 eV Spektrum neben 46a mit gleicher Intensität auftauchendes

Bruchstück der Masse 83 kann auf Grund seines B_2 -Isotopenmusters und der Intensität der ^{13}C -Sateliten mit großer Wahrscheinlichkeit einem Ion der Struktur 48 zugeordnet werden. Seine relative Signal-Intensität von 81,5% bei 70 eV und 57% bei 20 eV deutet auf große Stabilität hin.



In Abb.23 ist der durch metastabile Übergänge z.T. gesicherte Abbau von 16 zusammengefaßt.

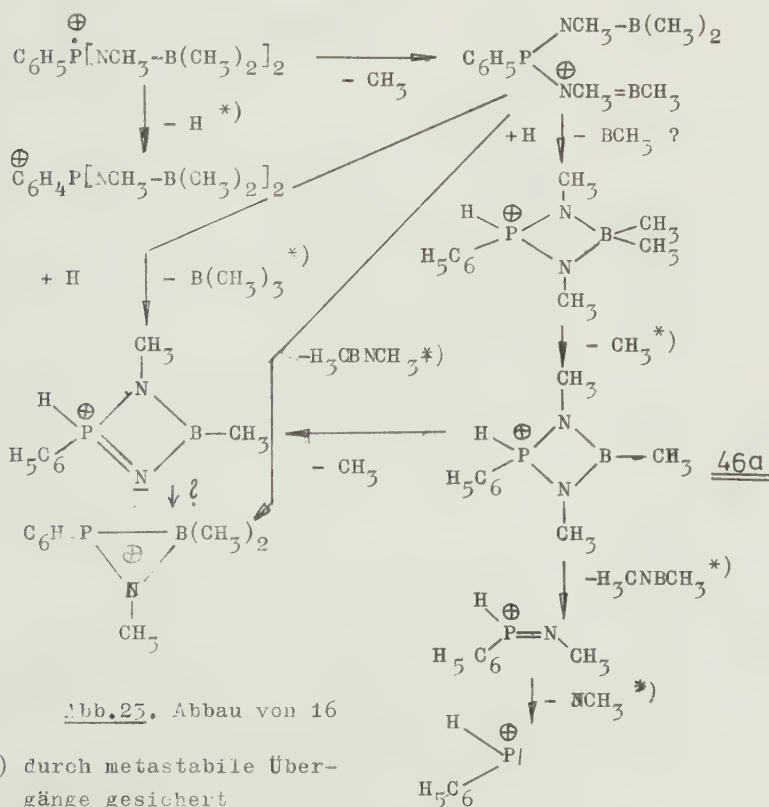
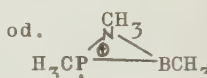
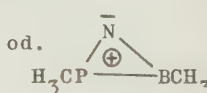


Abb.23. Abbau von 16

*) durch metastabile Übergänge gesichert

Tab.4 Massenspektrum von [N-(Dimethylphosphino)-methylamino]dime-
thylboran 33

m/e	a) rel. 20 eV	Int./(% 70 eV	Isotopen- muster	Zuordnung
131	100,0	60,0	B ₁	$(\text{CH}_3)_2\text{P}^{\oplus}\text{-}\ddot{\text{N}}\text{CH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$
130	25,0	15,0		
116	80,0	100,0	B ₁	$\text{H}_3\text{CP}^{\oplus}=\text{NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$
115	20,0	24,5		
103	6,5	3,0	B ₁	$\text{H}_2\text{P}^{\oplus}\text{-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ od. $(\text{CH}_3)_2\text{P}^{\oplus}\text{-B}(\text{CH}_3)_2$
102	1,8	0,8		
101	9,0	37,5	B ₁	$\text{P}^{\oplus}\text{-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ od. $\text{H}_3\text{CP}^{\oplus}=\text{N-B}(\text{CH}_3)_2$
100	2,5	10,0		
				od. 
91	16,0	3,5		$(\text{CH}_3)_2\text{P}^{\oplus}\text{-NHCH}_3$
86		6,0	B ₁	$\text{H}_3\text{CP}^{\oplus}=\text{N=BCH}_3$
85		1,5		od. 
84	3,0			?
76	14,0	5,5		$(\text{CH}_3)_3\text{P}^{\oplus}$
75	1,0	5,5		$\text{H}_3\text{CP}^{\oplus}=\text{NCH}_3$
70	42,5	19,0	B ₁	$\text{H}_3\text{CN}^{\oplus}\text{-B}(\text{CH}_3)_2$
69	11,0	5,0		
62	27,5	18,0		$(\text{CH}_3)_2\text{PH}^{\oplus}$
57,5				doppelt gelad. Fragment
56	15,0	19,0	B ₁	$\oplus\text{B}(\text{CH}_3)_3$
55	4,0	5,0		
54	1,0	11,5	B ₁	$\text{H}_2\text{C}^{\oplus}=\text{N=BCH}_3$
53	0,5	3,0		
50,5				doppelt gelad. Fragment
41	3,5	19,0	B ₁	$\oplus\text{B}(\text{CH}_3)_2$
40	1,0	5,0		
30		3,0		$\text{H}_3\text{C}^{\oplus}\text{-CH}_3$
27		7,0	B ₁	$\text{H}^{\oplus}\text{BCH}_3$
26		2,0		

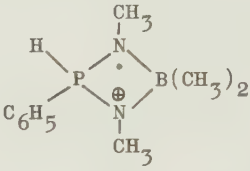
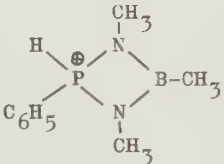
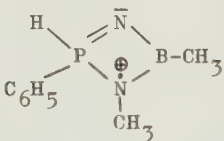
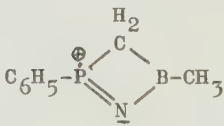
Massenspektrum von Bis[N-(dimethylphosphino)]methyliamin 34

m/e ^{a)}	rel. 20 eV	Int./(% 70 eV	Isotopen- muster	Zuordnung
151	100,0	98,0		$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{P}}\text{-NCH}_3\text{-P}(\text{CH}_3)_2$
136	40,0	45,0		$\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{P}}\text{-NCH}_3\text{-P}(\text{CH}_3)_2$ od. $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{P}}\text{NP}(\text{CH}_3)_2$
122	19,0	12,0		$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{P}}\text{-P}(\text{CH}_3)_2$
121	1,0	4,5		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3\text{-P}(\text{CH}_3)_2$
107	6,5	17,0		$\text{H}_3\text{C}\overset{\oplus}{\text{P}}\text{-P}(\text{CH}_3)_2$
106	2,0	10,0		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3=\text{PCH}_3$
105	3,0	13,5		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3\text{-P=CH}_2$
91	24,0	21,0		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{=PCH}_3$ od. $\overset{\oplus}{\text{P}}\text{PCH}_3$ H_2
90	49,0	100,0		$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{P}}\text{=NCH}_3$
76	22,5	71,0		$(\text{CH}_3)_3\overset{\oplus}{\text{P}}$
75	4,0	27,5		$\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{P}}\text{=NCH}_3$
61	4,5	44,0		$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{P}}\text{I}$
60,5		5,0		doppelt gelad. Fragment
60	9,5	88,0		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{CH}_3$ od. $\overset{\oplus}{\text{P}}\text{=NCH}_3$
59		28,0		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{=CH}_2$
47		18,0		$\text{H}_3\text{C}\overset{\oplus}{\text{P}}\text{H}$ od. $\text{HN}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{H}$
46		15,0		$\text{H}_3\text{C}\overset{\oplus}{\text{P}}\text{I}$ od. $\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{H}$
45		26,0		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{P}}\text{I}$
31	2,0			$\text{P}^{\oplus}$
30	3,0	36,0		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{-CH}_3$
28		52,0		$\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$ od. $\text{H}_2\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}$ od. $\overset{\oplus}{\text{N}}_2$

Metastabile Übergänge:

Signal	Übergang	
102,6	$131^+ \longrightarrow 116^+ + 15$	
88,0	$116^+ \longrightarrow 101^+ + 15$	für <u>33</u>
48,5	$101^+ \longrightarrow 70^+ + 31$	
48,5	$70^+ \longrightarrow 41^+ + 29$	
98,5	$151^+ \longrightarrow 122^+ + 29$	für <u>34</u>

Massenspektrum von Bis-[N-(dimethylboryl)methylamino]-phenylphos-
phin 16

m/e	a) rel. 20 eV	Int./(% 70 eV	Isotopen- muster	Zuordnungs- vorschlag
248	73,0	42,5	B ₂	$C_6H_5\overset{\oplus}{P}[NCH_3-B(CH_3)_2]_2$
247	5,0	19,0	B ₂	$\overset{\oplus}{C}_6H_4P[NCH_3-B(CH_3)_2]_2$
233	30,0	66,0	B ₂	$(CH_3)_2B-NCH_3-P(C_6H_5)-\overset{\oplus}{N}CH_3=BCH_3$
224		5,0		?
208	16,0	32,0	B ₂	
193	28,5	98,5	B ₁	 <u>46a</u>
178		42,5	B ₁	 od. $C_6H_5\overset{\oplus}{P}(CH_3)_2=NCH_3$
171		7,0	B ₂	$(CH_3)_2B-NCH_3-\overset{\oplus}{P}-NCH_3-B(CH_3)_2$
162		9,5	B ₁	 od. $C_6H_4\overset{\oplus}{P}(CH_3)_2=NCH_3$
157	3,0	46,5	B ₂	$(CH_3)_2B-NCH_3-\overset{\oplus}{P}-NCH_3=BCH_3$
148		8,5		?
138	12,5	100,0		$C_6H_5(H)\overset{\oplus}{P}=NCH_3$ od. $C_6H_5\overset{\oplus}{P}(CH_3)_2$
124	50,0			?
123		64,0		$C_6H_5(H)P\equiv N\cdot$ od. $C_6H_5\overset{\oplus}{P}=NH$ od. $C_6H_5\overset{\oplus}{P}CH_3$
121		34,0		$C_6H_5\overset{\oplus}{P}=CH$ od. $\overset{\oplus}{C}_6H_4P=CH_2$

Fortsetzung von Tab. 4

m/e	a) rel. 20 eV	Int./(% 70 eV	Isotopen- muster	Zuordnungs- vorschlag
109		81,5		$C_6H_5^{\oplus}PH$
92	28,0			?
91		31,0		
86		16,0	B_1	
83	57,0	81,5	B_2	od. $H_3C-B=P-B-CH_3$
76		34,0		
73		27,0		$\oplus Si(CH_3)_3$
71	100,0	28,0	B_1	$(CH_3)_2B-N^{\oplus}(CH_3)H$
60		76,0		$H-P-N=CH_2$ od. $H-P=N=CH_2$
56	98,0	83,0	B_1	$\oplus B(CH_3)_3$
55		18,0	B_1	$(CH_3)_2B-CH_2^{\oplus}$
54		17,0	B_1	$CH_3B=N=CH_2$
43	45			?
41		87,0	B_1	$(CH_3)_2B^{\oplus}$
40		23,0	B_1	$CH_3B=N^{\oplus}$
30	86			$C_2H_6^{\oplus}$
28		14,5		$N_2^{\oplus}$
27		23,0	B_1	$CH_3BH^{\oplus}$

Metastabile Übergänge:

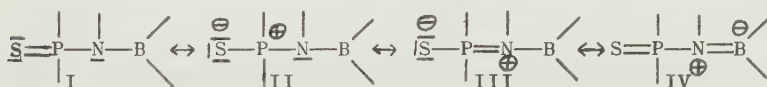
Signal	Übergang
246	$248^+ \longrightarrow 247^+ + 1$
218,5	$248^+ \longrightarrow 233^+ + 15$
192,7	$244^+ \longrightarrow 208^+ + 16$
178,8	$208^+ \longrightarrow 193^+ + 15$
135,5	$233^+ \longrightarrow 178^+ + 55$
99,0	$193^+ \longrightarrow 138^+ + 55$
86,3	$138^+ \longrightarrow 109^+ + 29$

B.VI. (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)-borane

B.VI. 1 Einleitung

Eine charakteristische Eigenschaft des Phosphino-Phosphors ist seine relativ leichte Oxidierbarkeit. Dementsprechend führt die Addition von Schwefel an (Phosphinoamino)borane, $X_2P-NR'-BR''$, zu den bisher noch nicht beschriebenen (Thiophosphinylamino)boranen, $X_2P(S)-NR'-BR''$, [(Borylamino)phosphinsulfiden], einer weiteren Gruppe N-funktioneller Aminoborane.

Der Übergang vom Phosphor(III) zum tetrakoordinierten Phosphor(V) ist mit dem Verlust seiner Lewis-Basizität verbunden. Wohl aber kann auf Grund der Polarität der $P \rightarrow S$ -Bindung (u.a.) mit einer Steigerung der Gruppenelektronegativität des $X_2P(S)$ -Restes im Vergleich zu X_2P als Substituent in Aminoboranen gerechnet werden. Das System läßt sich durch

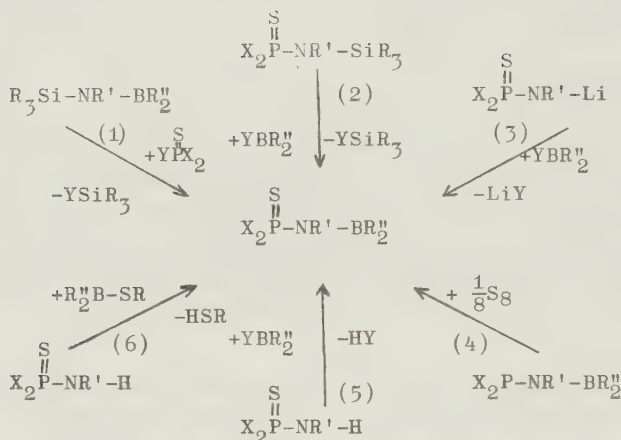


die Grenzstrukturen I-IV beschreiben. Unter dem Gesichtspunkt möglicher Konjugationseffekte ist die Frage von Bedeutung, welchen Einfluß die Variation von X, R' und R'' auf die Bindungsverhältnisse ausübt.

B.VI.2 Beschreibung der Ergebnisse

B.VI.2.1 Der Aufbau des S=P-N-B-Gerüsts

In Analogie zur Darstellung der (Phosphinoamino)borane (B.V.) bieten sich grundsätzlich zwei Wege zum Aufbau des S=P-N-B-Gerüsts an. Einerseits kann man von Aminoboranen, andererseits von Aminophosphinsulfiden ausgehen. Die untersuchten Reaktionen, die nach (1) - (6) verlaufen sollten, sind in Schema 1 zusammengefaßt.



Schema 1

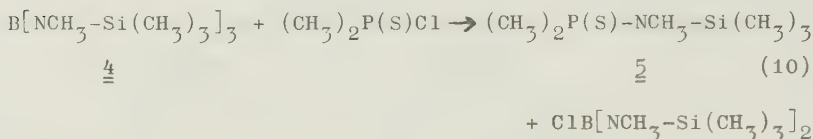
B.VI. 2.2 (Thiophosphinylamino)borane aus (Silylamino)-boranen

Die für die Synthese von Aminoboranen so vielseitig anwendbare SiN-Spaltungsreaktion erreicht bei Übertragung auf (Phosphinoamino)borane eine Anwendungsgrenze. Phosphor(III)-halogenide, R_2PX , reagieren mit (Silylamino)boranen nicht gemäß (1). Wohl aber könnten Thiophosphinsäurehalogenide (Silylamino)borane nach (1) spalten.

Die bei Raumtemperatur mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ nicht mischbaren (Silylamino)borane $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ liefern selbst bei 180°C in 30 Std. nur sehr wenig $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Neben den Edukten läßt sich B,B'B"-Triäthylborazin bzw. B,B',B"-Triäthyl-N,N',N"-trimethylborazin $\underline{1}$ ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch an der Erfassungsgrenze nachweisen.

Im Gegensatz dazu setzt sich $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bei 180°C in 3 Tagen zu 70 % um. Die leichtflüchtigen

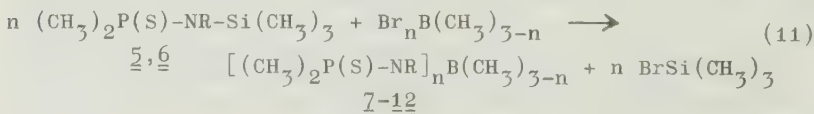
(Silylamino)borane $X_2B-NR-Si(CH_3)_3$ einsetzt, deren B-Atom außer dem N-Atom der BNSi-Gruppierung noch weitere π -bindungsfähige Substituenten X trägt. So liefert die Umsetzung von $B[NCH_3-Si(CH_3)_3]_2$ mit $(CH_3)_2P(S)Cl$ nach (1) in 10 Std. bei $150^\circ C$ ein Gemisch aus den eingesetzten Komponenten neben ca. 10 proz. $(CH_3)_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ 6 und $ClB-[NCH_3-Si(CH_3)_3]_2$. Die BN-Spaltung gemäß (10) wird nicht nur



durch die in BN_3 -Verbindungen naturgemäß verminderte $(BN)\pi$ -Bindungsstärke, sondern auch durch die sterische Entlastung in 4 beim Ersatz der $(CH_3)_3Si-NCH_3$ -Gruppe durch das weniger anspruchsvolle Chloratom gefördert.

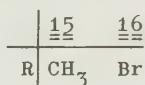
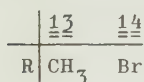
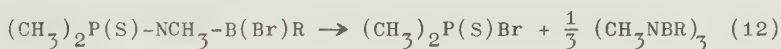
B.VI. 2.3 (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)-borane aus Thiophosphinylamino)- bzw. (Thiophosphorylamino)silanen

Ausgehend von (Silylamino)phosphinsulfiden eröffnen Umsetzungen nach (2) einen bequemen Zugang zu Verbindungen mit $S=P-N-B$, $S=P-N-B-N-P=S$ und $(S=P-N)_3B$ -Gerüst. Die $[N$ -Dimethylthiophosphinylamino]borane 7 und 8 entstehen bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie aus den $[N$ -(Dimethylthiophosphinylamino)trimethylsilanen 5 und 6 gemäß (11) mit $n = 1$ praktisch quantitativ. Die Bis- $[N$ -(dimethylthiophosphinylamino)borane 9 und 10 erhält man analog aus 5 und 6 mit CH_3BBR_2 nach (11) mit $n = 2$ in 40-50 proz. Ausbeute und die entsprechenden Trisaminoborane 11 und 12 nach (11), $n = 3$ durch SiN-Spaltung in 5 und 6 mit BBR_3 (70-90%).



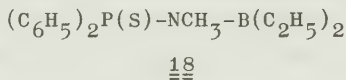
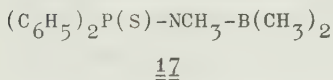
	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
R	H	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	H	CH_3
n			1	1	2	2	3	3

Während $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ erst bei $70-80^\circ\text{C}$ vollständig abreagiert, setzen sich CH_3BBr_2 und BBr_3 mit 5 und 6 bereits unterhalb Raumtemperatur nach (11) um. Ausbeuteminderungen resultieren jedoch auch bei den unter schonenden Bedingungen (-78°C) durchgeführten Reaktionen, da sich die Produkte 13 und 14 vor einer weiteren Umsetzung mit 5 oder 6 unter Spaltung der PN-Bindung nach (12) zersetzen. Belegt wird diese Folgereaktion durch die NMR-spektroskopisch nachweisbaren Borazine 15 und 16, sowie durch die weiter unten beschriebenen Pyrolysen von $\text{R}_2\text{P(S)-NR'-BX}_2$ -Verbindungen. Während

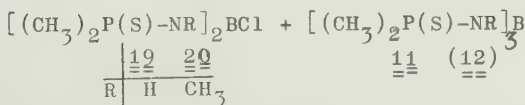
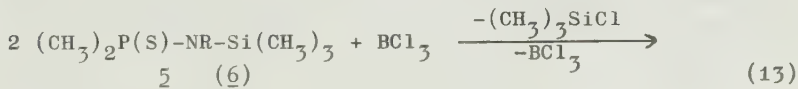


sich 7 und 8 unzersetzt destillieren lassen, kann man 9-12 nur durch Umkristallisieren, wegen Zersetzung allerdings nur verlustreich, reinigen.

Gemäß (11) erfolgt die Spaltung der SiN-Bindung in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)-NCH}_3\text{-Si(CH}_3)_3$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ praktisch quantitativ. Die entstehenden (Thiophosphinylamino)borane 17 und 18 zeichnen sich durch besonders gute thermische Stabilität aus. So ist z.B. 18 noch bei 200°C unzersetzt destillierbar.



Die Reindarstellung der Bis[N-(Dimethylthiophosphinyl)amino]-chlorborane 19 und 20 aus 5 bzw. 6 mit BCl_3 gelang nicht, denn es findet teilweise Substitution des dritten Halogenatoms am Bor unter Bildung von 11 und 12 statt. Bei Umsetzungen nach (13) fallen 19 und 11 im Molverhältnis 3:1, 20 und 12 im Molverhältnis 3:2 an. Eine Trennung der Produkte durch



fraktionierte Kristallisation oder Sublimation gelang nicht.

Führt man jedoch die SiN-Spaltung gemäß (2) unter schonenden Bedingungen in 5 und 6 mit BX_3 im Molverhältnis 1:1 durch, dann gelangt man in 50-80 Proz. Ausbeute zu den [N-(Dimethylthiophosphinyl)amino]dihalogенboranen 21, 22, 23 und 24 *. Die [N-(Dimethylthiophosphinyl)amino]dihalogенborane sind thermisch instabil. Sie zersetzen sich im



	<u>21</u>	<u>22</u>	<u>23</u>	<u>24</u>	(14)
X	F	Cl	Br	Cl	
R	CH_3	CH_3	CH_3	H	
Ausb. (%)	74	50	67	67	

Sinne von (12). Daher muß insbesondere bei 23 in der Kälte gearbeitet werden **. Auch bei 0°C zerfällt 23 innerhalb von drei Wochen, während die Verbindungen mit X = Cl und F auch nach drei Monaten unzersetzt vorliegen.

BBr reagiert mit $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. 27 bei Raumtemperatur und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}_3$ nach fünfständigem Erhitzen zum Sieden gemäß (16) praktisch quantitativ zu den entsprechenden [N-(Dichlorothiophosphoryl)methylamino]boranen 28 und 29. Während 28



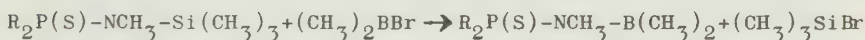
<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>	(16)
R	CH_3	Br	

*) Ein geringer BX_3 -Überschuß, der z.B. beim Einleiten des BF_3 -Gases unvermeidlich ist, wirkt sich auf die Reaktion nicht nachteilig aus.

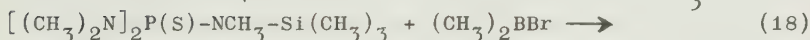
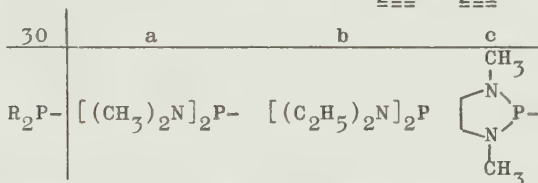
**) Über den Zerfall wird unter B.VI. 2.7 berichtet.(S.147)

5 Stunden bei 100°C übersteht, zersetzt sich 29 bei Raumtemperatur langsam und rasch ab 40°C in Cl₂P(S)Br und (CH₃NBBr)₃ in Analogie zu (12).

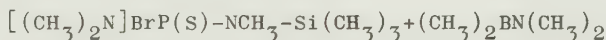
Nach (2) reagieren auch [Bis(amino)thiophosphorylamino]trimethylsilane [Amino = N(CH₃)₂, N(C₂H₅)₂, Bis(amino) = -N(CH₃)-CH₂CH₂NCH₃-] mit (CH₃)₂BBr. Dies ist insofern erstaunlich, als diese elektronenreichen Verbindungen zahlreiche Angriffs-möglichkeiten für die Lewis-Säure (CH₃)₂BBr bieten. Bei Umsetzungen nach (17) bilden sich z.T. erst nach Erhitzen zum Sieden die Verbindungen 30a - 30c, ohne daß die in (18) formulierte ebenfalls mögliche Ablösung einer (CH₃)₂N-Gruppe



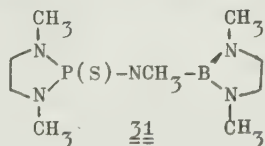
30a - 30c (17)



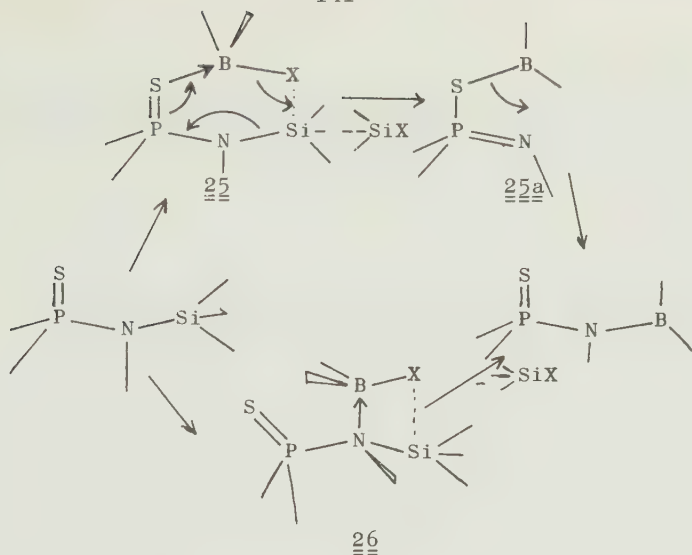
(18)



zum Zuge kommt. Ebenso selektiv spaltet das weniger Lewis-acide 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3,2-diazaborolidin beim Erhitzen auf 110°C (-CH₂NCH₃)₂P(S)NCH₃-Si(CH₃)₃ an der SiN-Bindung zu sublimierbarem 31, das bei 200°C zwölf Stunden stabil ist.



Im Gegensatz zu den [Bis(dialkylamino)thiophosphorylamino]-trimethylsilanen (vergl. B.IV), die thermisch bis 150°C stabil sind, zersetzen sich 30a und 30b nicht jedoch 30c und 31 langsam bei Raumtemperatur. Proben der Verbindungen ent-



Schema 2

über den Schwefel 25 oder den Stickstoff 26 als nukleophilem Zentrum verlaufen. Folgende Gründe und Beobachtungen sprechen für 26 als Intermediat:

- 1) Führt man die Reaktion (14) bei Raumtemperatur durch, findet die Spaltung der PN-Bindung neben der Spaltung der SiN-Bindung statt.
- 2) Nach dem Konzept von PEARSON⁹³⁾ zählen BX_3 -Verbindungen zu den "harten" Lewis-Säuren, der Phosphinsulfid-Schwefel jedoch zu den "weichen" Basen. Koordinative Bindungen sollten demnach bevorzugt mit der Stickstoff-Base als "härterem" Zentrum erfolgen.
- 3) Der zusätzliche Schritt, die 1,3-Verschiebung aus 25a,* entfällt beim Verlauf der Reaktion über 26.

Folgendes spricht gegen die Bildung von 26:

- 1) Aus sterischen Gründen ist der Stickstoff für koordinative Wechselwirkungen mit BX_3 schlechter verfügbar als der Schwefel.
- 2) Hinweise auf ein Phosphinsulfid-Boran-Addukt bietet das

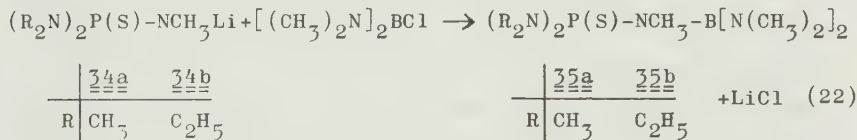
^x) Vergleiche jedoch 1,3-Verschiebung von $R_2P(O)-NR'-BR_2$, B.VII

Borylgruppe zu 32d, stabilisiert. Als Alternative ist in Analogie zu weiter oben beschriebenen Reaktionen (Schema 2, 25 bzw. 25a) ein Angriff von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ an das Schwefelatom in 32a zu diskutieren, der aus sterischen Gründen bevorzugt sein könnte.

B.VI 2.4 (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)-borane aus Lithiumthiophosphinyl- bzw. -thiophosphorylamiden

(Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)borane sollten dann bevorzugt entstehen, wenn die Borverbindung an einem stark basischen N-Atom angreifen kann. Daher wurden Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ mit N-Lithioaminophosphinsulfiden in Erwartung eines Verlaufs nach (3) untersucht.

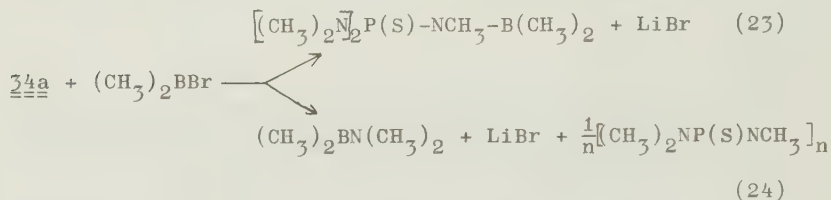
Die Einwirkung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ auf $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)NHLi}$, $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)-NCH}_3\text{Li}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)NCH}_3\text{Li}$ führt zu $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)-NH-B(CH}_3)_2$, 33, den bereits nach (11) dargestellten Verbindungen 8 und 17 in Ausbeuten von 97, 86 bzw. 70 %. In 83 proz. Ausbeute erhält man aus $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)-NCH}_3\text{Li}$ und BBr_3 im Molverhältnis 3:1 auch das Tris[N-(Dimethylthiophosphinyl)methylamino]boran 12. Aus dem N-Lithioaminophosphinsulfid 34a und 34b entstehen in 74 bzw. 80 proz. Ausbeute nach (22) die (Thiophosphorylamino)-borane 35a und 35b. Sie lassen sich im Hochvak. unzersetzt destillieren. Die sperrigen, Elektronendichte liefernden Dial-



kylamino-Reste am P- und am B-Atom verhindern offensichtlich einen Zerfall analog zu (9) oder (21).

Im Gegensatz dazu liefern 34a und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ nur 51 % 30a. Daneben isoliert man $(\text{CH}_3)_2\text{BN(CH}_3)_2$ in 40 proz. Ausbeute, sowie

Hexamethylborazin, das sich jedoch erst beim Erhitzen bildet. Somit konkurriert Reaktion (23) etwa gleichberechtigt



mit Reaktion (24). Die Reaktion (24) verliert bei Ersatz der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe in 34a gegen die $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe (34b) an Gewicht. Nun beobachtet man die beiden Konkurrenzreaktionen im Verhältnis 9:1. Verantwortlich für die Zurückdrängung der Aminoboranbildung sind somit sterische Effekte. Der diskutierte Additions-Eliminierungsmechanismus wird diesem Verhalten gerecht. Die Eliminierung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-B(CH}_3\text{)}_2$ aus 34b würde jedoch dagegen zu einer stärkeren sterischen Entlastung der Phosphorverbindung führen als die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{N-B(CH}_3\text{)}_2$ aus 34a. Hinzu kommt noch, daß durch die Metallierung des Trisaminophosphinsulfids die negative Ladung nicht nur an der CH_3N -Gruppe lokalisiert ist, sondern daß von ihr auch die R_2N -Gruppen im Molekül profitieren, die dadurch für eine Säure-Base-Reaktion mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ aktiviert werden.

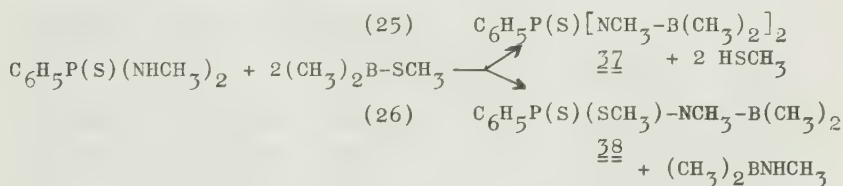
B.VI. 2.5 (Thiophosphinylamino)borane aus (Phosphinoamino)-boranen

Eine elegante und einfache Methode zur Darstellung von (Thiophosphinylamino)boranen ergibt sich aus der für den Phosphor der Oxidationsstufe +3 charakteristischen Addition von Schwefel zu Phosphor der Oxidationsstufe +5. SCHERER und WOKULAT⁶²⁾ haben diesen Reaktionstyp zur Synthese von (Thiophosphorylamino)silanen angewendet. Dementsprechend können gemäß (4) die (Phosphinoamino)borane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-NCH}_3\text{-BR}_2$ (vergl. B.V.)

quantitativ in $(C_6H_5)_2P(S)NCH_3-Br_2$ ($R = CH_3$, 17, C_2H_5 , 18, C_6H_5 , 36) überführt werden. Ebenso glatt verläuft auch die Schwefelanlagerung an $(C_6H_5)_2P[NCH_3-B(CH_3)_3]_2$ 37. Dieses ist gemäß (2) oder (3) nicht rein zugänglich.

B.VI. 2.6 (Thiophosphinylamino)borane aus Amino- und Bis-aminophosphinsulfiden

Die Aminolyse von Mercaptoborane ist zum Aufbau von B-N-Bindungen bei der Darstellung von Diborylaminen⁵²⁾ und Bor-Stickstoff-Heterozyklen⁹⁵⁾ mit Erfolg eingesetzt worden. Demnach könnten Alkylthioborane mit Aminophosphinsulfiden nach (6) zu (Thiophosphinylamino)boranen führen. Die Reaktion von $(CH_3)_2B-SCH_3$ mit $C_6H_5P(S)(NHCH_3)_2$ läuft bei Raumtemperatur nur zu 40 % gemäß (25) ab. Bei 80°C erfolgt neben der N-H-Spaltung auch die P-N-Spaltung gemäß (26), die zu Alkylthiophosphinsulfiden 38 führt. Die Destillation der

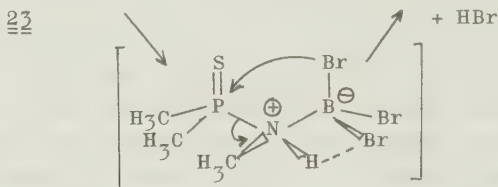


entstandenen Reaktionsprodukte führt zu keiner befriedigenden Trennung. Auch bei der Umsetzung von $(CH_3S)_3B$ mit $(CH_3)_2P(S)-NHCH_3$ im Verhältnis 1:3 entwickelte sich Methylmercaptan nicht quantitativ. Die Kopplungskonstanten $^3J_{PSC}$ belegen eine zu (26) analoge Spaltung der PN-Bindung.

¹¹B-NMR-spektroskopisch ist die Bildung des Tris(thiophosphinylamino)borans 12 neben anderen, nicht näher charakterisierten Produkten gesichert. Eine Trennung gelang nicht.

Bessere Ergebnisse werden bei der Synthese einiger (Phosphorylamino)borane mit der Halogenwasserstoff-Eliminierung gemäß Reaktionstyp (5) erzielt (s. B.VII.). Die Umsetzung von $(CH_3)_2P(S)NHCH_3$ mit BBr_3 im Verhältnis 1:1 und 3:1 führt jedoch bei Raumtemperatur nur zu Produkten, die auch bei der

Pyrolyse von (Thiophosphinylamino)boranen gefunden werden. Bromwasserstoff entweicht nicht aus der Reaktionslösung. Er greift vielmehr die intermediär entstehende Verbindung 23 am noch ausreichend basischen N-Atom gemäß (27) an, worauf sich vermutlich eine säurekatalysierte Zersetzung anschließt.

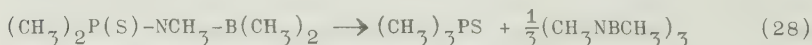


$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ und $(\text{CH}_3\text{NBBR})_3$ wurden bei Umsetzungen im Mol-verhältnis 1:1 nach (5) quantitativ gebildet.

B.VI.2.7 Pyrolyse einiger (Thiophosphinylamino)- und (Thio-phosphorylamino)borane

Die bei der Synthese der Thiophosphorylamino-borane auftretende katalytische oder über Konkurrenzreaktionen eingeleitete Zersetzung wurde bereits mehrfach diskutiert. Im folgenden wird der thermisch induzierte Zerfall an einigen Beispielen behandelt. Die Bildung stabiler Borazin-Derivate bestimmt in erster Linie die Richtung der Zersetzung (s. B.V.2.6)

Die ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgte Zersetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ 8 führt zu folgendem Ergebnis: 8 ist drei Stunden bei 140°C stabil. Nach drei Stunden bei 180°C sind 25 % der Verbindung zerfallen und nach einer Stunde bei 210°C treten im ^{11}B -NMR-Spektrum nur mehr das Signal für Hexamethylborazin und im ^{31}P -NMR-Spektrum das Signal für $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$ auf. Somit zerfällt 8 nach (28).



Die Zersetzungstemperatur liegt um ca. 50°C höher als die der

entsprechenden ungeschwefelten Verbindung. Die Wanderung einer Methylgruppe vom B-Atom zum Phosphor wird durch die Schwefelsubstitution am P-Atom erschwert. Die größere thermische Stabilität von 8 dient als weiterer Hinweis auf den bereits für (Phosphinoamino)borane (s. B.V.2.7) als Mehrstufenprozess diskutierten intermolekularen Verlauf der Zersetzung.

Einen zu (28) analogen Zerfall findet man auch für die Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-BX}_2$. Jedoch beginnt ihre Zersetzung bei 30-45°C für X = Br, ab 45-50°C für X = Cl und ab 90-100°C für X = F. Bei der Pyrolyse der Bromverbindung 22 liegt nach 4 stdg. Erhitzen auf 50°C quantitativ $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ und $(\text{CH}_3\text{NBBBr})_3$ vor. Dies belegt die im Vergleich zur Alkylgruppe ausgeprägtere Wanderungstendenz der B-ständigen Halogenatome. Darüber hinaus bestätigen die abgestuften Zersetzungstemperaturen qualitativ die Abnahme der BX-Bindungsstärke von X = F nach X = Br.

Anzeichen für eine Zersetzung unter Wanderung einer $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe vom Bor zum Phosphor in (Thiophosphorylamino)boranen sind NMR-spektroskopisch erst ab 160°C erkennbar. 31 zersetzt sich auch beim Erhitzen auf über 200°C nach mehreren Stunden nicht. Mit Sicherheit ist für dieses Verhalten die bei Diborylaminen und BN-Ketten (s. B.II und B.III) nachweisbare Stabilisierung durch Einbau des B-Atoms in ein Ringsystem verantwortlich.

Aus den vorliegenden Untersuchungen ergibt sich die folgende (qualitative) Reihe abnehmender Wanderungstendenz der Substituenten Y in $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-BY}_2$:



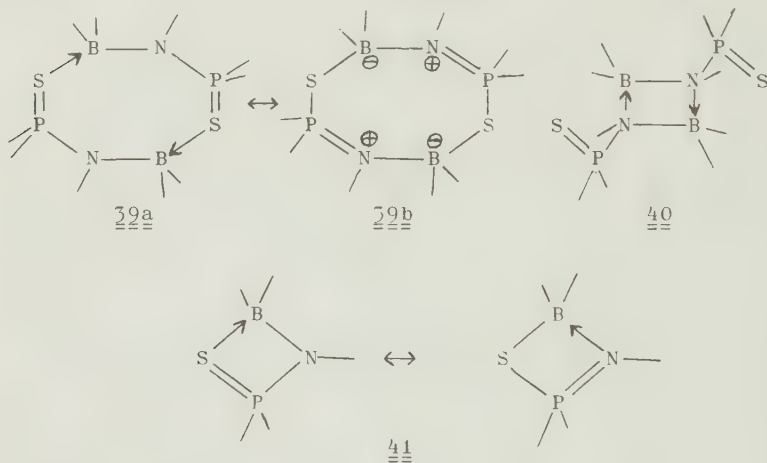
In der gleichen Richtung nimmt die thermische Stabilität zu.

B.VI.2.8 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

2.8.1 ^{11}B -, ^{31}P - und ^{14}N -NMR-Spektren

Die Substituentenverschiebungen $\Delta^{11}\text{B}$, $\Delta^{31}\text{P}$ und $\Delta^{14}\text{N}$ in Tab. 1 beziehen sich auf die $\delta^{11}\text{B}$ -, $\delta^{31}\text{P}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte der entsprechenden unsubstituierten Aminoborane $\text{R}_2\text{B-NH}_2$, $\text{R}_2\text{B-NHCH}_3$, $\text{RB[NHCH}_3]_2$ und $\text{B[NHCH}_3]_3$ sowie im Falle der ^{31}P -NMR-Spektren auf die entsprechenden Aminophosphinsulfide. $\Delta^{14}\text{N}$ bezieht sich auf die Aminoborane und die Aminophosphinsulfide. Beide Werte werden nebeneinander aufgeführt.

Mit Ausnahme von 21-24 belegen die ^{11}B -Daten der (Thiophosphinylamino)borane die Koordinationszahl 3 für das Boratom. Für diese kommen "Assoziate" (s.w.u.) im Sinne der Strukturformeln 39 bis 41 deshalb nicht in Betracht. Massenspektroskopische und kryoskopische Molekülmasse-Bestimmungen.

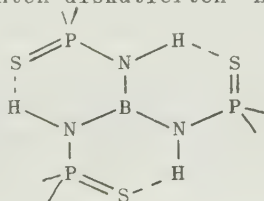


schließen Dimere im Sinne von 39 und 40 ebenfalls aus.

Der Ersatz des H-Atoms am Stickstoff von Dialkylaminoboranen $\text{R}_2\text{B-NHCH}_3$ durch die Thiophosphinyl- oder Thiophosphorylgruppe verschiebt das ^{11}B -NMR-Signal um 7-12 ppm zu niedriger Feldstärke. Der Abschirmungsverlust ist nur dann geringer, wenn

die Substituenten: $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -, Phenylgruppen oder Halogenatome am Boratom gebunden sind. Die Substituentenverschiebung mindert sich auch bei der Einführung des $\text{R}_2\text{P}(\text{S})$ -Restes in eine NH_2 -Gruppe. Der Abschirmungsverlust dient als Indiz für einen Entzug von π -Elektronendichte am Boratom. Nach den vorliegenden Daten ist die negative Substituentenverschiebung, $\Delta^{11}\text{B}$, für die $\text{R}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe um durchschnittlich 4-5 ppm größer als für die R_2P -Gruppe (s. B.V.2.8.1). Im $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ erreicht sie mit -11,8 ppm den $\Delta^{11}\text{B}$ -Wert von Tetraalkyldiborylaminen (B.II.3.4). Da die Abschirmung des B-Atoms in erster Linie von der π -Ladungsdichte bestimmt wird¹⁰⁾, belegen diese Daten die durch Oxidation des Phosphors von P^{III} nach P^{V} erhöhte π -Akzeptorstärke der $\text{X}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe. Aus den ^{11}B -Daten folgt außerdem, daß der Abschirmungsverlust des B-Atoms in $\text{X}_2\text{P}(\text{S})\text{-NR-B}(\text{CH}_3)_2$ von den Substituenten X am P-Atom abhängt und in der Reihe $-\text{CH}_2\text{NCH}_3 < \text{R}_2\text{N} < \text{CH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5 < \text{Cl}$ ansteigt. Für diesen Trend sind mit Sicherheit nicht allein elektronische, sondern auch sterische Faktoren verantwortlich.

Den geringeren Abschirmungsverlust des B-Atoms in der Verbindungsreihe $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH}]_n\text{B}(\text{CH}_3)_{3-n}$ im Vergleich zu $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3]_n\text{B}(\text{CH}_3)_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) interpretieren wir im Sinne einer schwächeren Verdrillung der $\text{B}(\text{CNP})$ - gegen die C_2BN -Ebene in den NH -Verbindungen. Die sterische Entlastung durch Ersatz der CH_3 -Gruppe am N-Atom gegen den Wasserstoff kommt besonders deutlich in dem $\delta^{11}\text{B}$ -Wert (-26.2 ppm) des Trisaminoborans 11 zum Ausdruck. Er unterscheidet sich nur um -1,6 ppm von $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$ und läßt sich nur mit der Einebnung des BN_3P_3 -Gerüstes im Sinne von 42 erklären. In 42 kommen (pp) π -Wechselwirkungen zwischen Bor und Stickstoff optimal zur Geltung. Die weiter unten diskutierten ^1H - und IR-Daten unter-



Tab. 1 ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Daten von (Thiophosphinyl(amino)- und (Thiophosphoryl-amino)boranen a)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{\text{b)}$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\Delta^{31}\text{P}^{\text{b)}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ $\Delta^{14}\text{N}^{\text{b)}$ (ppm)	Lösungs- mittel	
a) $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}'-\text{B}(\text{CH}_3)_2$							
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	<u>7</u>	-52,8	-5,7	-53,8	-1,6	+248	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	<u>8</u>	-56,0	-9,3	-66,5	-5,1	+249	CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	<u>17</u>	-56,2	-10,1	-69,3	-7,8	+274	C_6H_5
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	<u>20a</u>	-55,0	-9,3	-82,5	-4,1	+280- +320	C_6H_5
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	<u>20b</u>	-54,8	-9,1	-78,7	-2,9		C_6H_5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}^+\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<u>20c</u>	-54,0	-8,3	-82,3	-4,8	+275- +340	C_6H_5
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	<u>28</u>	-57,5	-11,8	-64,5	-6,2	+218	CH_2Cl_2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$	<u>37</u>	-55,5	9,8	-82,0	-14,1	+271	CH_2Cl_2
b) $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}_2\text{BR}$							
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_2\text{BCH}_3$	<u>9</u>	-36,5	-4,8 ⁺	-55,4	-3,2		CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_2\text{BC}_6\text{H}_5$		-32,2	-1,8 ⁺	-57,3	-5,1		CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_2\text{BCl}$	<u>19</u>	-27,8		-55,3	-3,1		CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_2\text{BCH}_3$	<u>10</u>	-42,2	-12,5	-63,2	-1,8	+298	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_2\text{BCl}$	<u>20</u>	-34,3	-6,4	-71,3	-10,1		CH_2Cl_2

Verbindung	$\delta_{11\text{B}}$ (ppm)	$\Delta_{11\text{B(b)}}$ (ppm)	$\delta_{31\text{P}}$ (ppm)	$\Delta_{31\text{P}}$ (ppm)	$\delta_{14\text{N}}$ (ppm)	$\Delta_{14\text{N}}$ (ppm)	Lösungs- mittel
c) $\frac{[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}]_3\text{B}}{[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_3\text{B}}$							
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_3\text{B}$	$\underline{11}$	-26,2	-1,6	-54,6	-2,4	-66 ⁺ /+6	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_3\text{B}$	$\underline{12}$	-31,4	-11,8	-64,2	-2,8	+315 ? -37/+35	CH_2Cl_2
d) $\frac{\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}-\text{BX}_2-}{(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BF}_2}$							
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BF}_2$	$\underline{21}$	-16,5 (+0,32)	+0,7 (+1,2)	-67,5 (-68,3)	-6,1 (-6,9)	?	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{BCl}_2$	$\underline{24}$	-28,7 (-5,9)		-61,8 (-63,4)	-0,4 (-2,0)	?	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BCl}_2$	$\underline{22}$	-36,8 (-7,4)	-4,6 (+76,4)	-74,5 (-76,4)	-13,1 (-15,0)	?	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BBr}_2$	$\underline{23}$	-28,5 (+5,2)	-2,8 (+11,3)	-66,8 (?)	-5,4	?	CH_2Cl_2
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BBr}_2$	$\underline{29}$	-35,5	-9,8	-59,5	-1,2	?	CH_2Cl_2
e) $\frac{\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BR}_1-}{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2}$							
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\underline{26}$	-47,3	-6,5	-61,6	-0,1		CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\underline{19}$	-55,7	-8,9	-65,0	-3,5	+287	-11,0 [?] CDCl_3
$[(\text{CH}_3\text{N})_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2]$	$\underline{25a}$	-27,7	-0,4	-77,4	-1,2	?	C_6H_6
$\frac{\text{CH}_3}{\text{N}} \frac{\text{CH}_3}{\text{N}} \text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{N} \end{matrix}$	$\underline{21}$	-27,8	-1,2 ⁺	-74,7	+2,8	?	C_6H_6
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\underline{25b}$	-28,4	-1,1	-75,0	+0,9	?	C_6H_6

- a) $\delta^{11}\text{B}$: $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$: -47,1 ppm, $(\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3$: -45,7 ppm, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNHCH}_3$: -46,8 ppm
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNHCH}_3$: -40,8 ppm, $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$: -31,7 ppm, $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$: -24,6 ppm
 $\delta^{14}\text{N}$: $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$: +295 ppm, $(\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3$: +282 ppm, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNHCH}_3$: +298 ppm,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNHCH}_3$: +267 ppm, $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$: +351 ppm, $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$: +352 ppm
 $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: +280 ppm, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$: +294, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3$: +293 ppm,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})(\text{NHCH}_3)_2$: +280 ppm,
 $\delta^{31}\text{P}$: $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$: -52,2 ppm, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -61,4 ppm, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -61,5 ppm
 $[-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: -77,5 ppm

b) Die Substituentenverschiebungen $\Delta^{11}\text{B}$ sind chemische Verschiebungen, bezogen auf die unter a) aufgeführten als Standard dienenden Verbindungen: $\Delta^{11}\text{B} =$

$$\delta^{11}\text{B}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2] - \delta^{11}\text{B}(\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'\text{H}). \text{ Analog gilt für } \Delta^{31}\text{P} = \delta^{31}\text{P}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2] - \delta^{31}\text{P}[\text{NHR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2]. \text{ Ebenso gilt für } \Delta^{14}\text{N} 1.: \Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2] - \delta^{14}\text{N}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'\text{H}], \quad 2): \Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}[\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2] - \delta^{14}\text{N}[\text{NHR}'-\text{P}(\text{S})\text{X}_2]$$

- c) Standard: $\delta^{11}\text{B}$: $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\delta^{14}\text{N}$: gesätt. NaNO_3 in H_2O , $\delta^{31}\text{P}$: 85 proz. H_3PO_4

stützen eine zusätzliche Stabilisierung des Bindungssystems durch N-H...S-Brückenbindungen.

Die Substitution einer B-ständigen CH_3 -Gruppe durch C_6H_5 oder Halogen hat einen geringeren Abschirmungsverlust für das B-Atom zur Folge. Man beobachtet somit auch hier wieder die "puffernde" Wirkung der Phenylgruppe sowie die besonders beim Fluor ausgeprägte π -Donorfähigkeit, die den Elektronenabzug durch die $\text{R}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe teilweise kompensieren.

Die ^{11}B -NMR-Spektren der (Thiophosphinylamino)dihalogenborane 21, 22, 23, 24 zeichnen sich durch zwei NMR-Signale unterschiedlicher Intensität aus. Die Lage des Signals bei höherem Feld entspricht der von tetrakoordinierten Bor-Verbindungen. Sie liegen im Erwartungsbereich für Aminoborane $[(\text{CH}_3)_2\text{N-BX}_2]_2$. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht (29) zum Monomeren. Molmassebestimmung belegt dieses Gleich-



gewicht, daher ist die Verbindung mit Bor der Koordinationszahl 4 dem Dimeren und nicht einem intramolekular koordinierten Teilchen zuzuordnen.

Zur Frage, ob die Koordination über N- oder S- erfolgt, tragen u.a. die Daten der Abb. 1 bei.

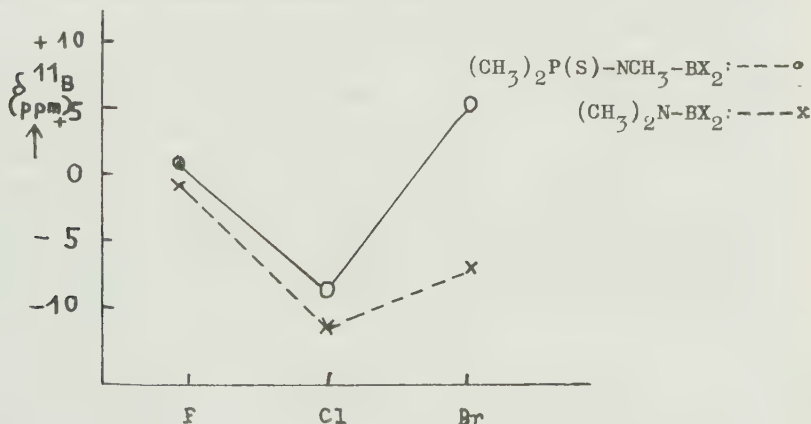


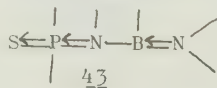
Abb. 1 ^{11}B -Daten der dimeren Aminoborane 21-23

Verglichen mit entsprechenden Dialkylaminodihalogenboranen liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die dimeren $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-BX}_2$ -Verbindungen 21-23 (Abb.1) bei höherem Feld. Der Abschirmungsgewinn nimmt von $\text{X} = \text{F}$ nach $\text{X} = \text{Br}$ zu, wobei $\Delta^{11}\text{B}$ für 23 den erstaunlich hohen Wert von +11,3 ppm erreicht. Da der Anteil der Dimeren bei 40°C von $\text{X} = \text{F}$ (9%) über $\text{X} = \text{Cl}$ (20%) nach $\text{X} = \text{Br}$ (50%) ansteigt, für die entsprechenden $(\text{CH}_3)_2\text{NBX}_2$ -Verbindungen dieser Anteil jedoch abnimmt und $(\text{CH}_3)_2\text{NBBR}_2$ bei 40°C monomer vorliegt, könnten diese Befunde für eine Dimerisation gemäß 39 über $\text{B} \leftarrow \text{S}$ -Koordination sprechen. Frühere Untersuchungen über Monomer/Dimer-Gleichgewichte ⁵²⁾ von Aminoboranen zeigen, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten am N- und B-Atom die Dimerisation unterdrücken. So zeigen die (Silylamino)borane $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-BCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-BBR}_2$ keine Neigung zur Dimerisation, wohl aber $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-BF}_2$. Da die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe hinsichtlich ihres Raumbedarfs mit der $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe vergleichbar ist, sollte eine Dimerisation über ein B-N-Addukt im Sinne von 40 ausgeschlossen sein. Als Alternative bietet sich daher der Schwefel in (Thiophosphinylamino)dihalogenboranen für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im Sinne von 39a an *.

Die negative Substituentenverschiebung $\Delta^{31}\text{P}$ geht mit $\Delta^{11}\text{B}$ parallel. Die Einführung einer R_2B - oder X_2B -Gruppe in ein Aminophosphinsulfid erniedrigt die Abschirmung des P-Kerns um 2-14 ppm. Dabei nimmt der Abschirmungsverlust entsprechend der Variation von R und X in folgender Reihe zu:



Ist R ein Ligand mit π -Donoreigenschaften wie die $\text{R}'_2\text{N}$ -Gruppe, kann das B-Atom sein Elektronendefizit z.T. durch (pp) π -Wechselwirkungen mit dem Liganden-N-Atom ausgleichen. Damit wird die (p $\rightarrow$ p) π -Rückbindung zwischen Bor und Stickstoff im P-N-B-Gerüst zu Gunsten einer Stärkung der (d $\leftarrow$ p) π -Wechsel-



*) Vergl. Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-NCH}_3\text{-BX}_2$, (B.VII.2.4, S.168).

wirkungen zwischen Phosphor und Stickstoff geschwächt (43). Ein geringerer Abschirmungsverlust des P-Kerns steht damit im Einklang. Im Extremfall resultiert für $R = N(CH_3)_2$ für die Verbindungen 35a, 35b und 31 sogar ein positives, für $X = Cl$ in 22 das größte negative $\Delta^{31}P$. Dies demonstriert augenfällig, daß der Stickstoff ein besserer π -Donator ist als das Cl-Atom.

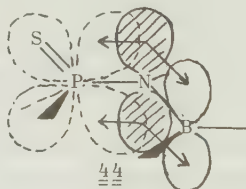
Mit gewissen Einschränkungen findet man eine ähnliche Reihenfolge für den Einfluß der Substituenten R bzw. X am P-Atom auf ^{31}P -Resonanz. Ist $R = NR'_2$, dann ergibt sich für $\Delta^{31}P$ ein kleinerer negativer Wert als für die entsprechende Verbindung mit $R = CH_3$ oder $X = Cl$. Auffallend ist aber, daß die Einführung von Phenylgruppen am P-Atom z.B. in 17 einen negativeren $\Delta^{31}P$ -Wert verursacht als die Einführung von CH_3 -Gruppen oder Halogenen.

Die ^{14}N -NM-Resonanz, soweit zugänglich, spricht in gleicher Weise wie die ^{11}B -NM-Resonanz auf die Einführung der $R_2P(S)$ -Gruppe in Aminoborane an. Viel deutlicher als in (Phosphino-amino)boranen kommt dabei in (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)boranen der Akzeptor-Charakter des Phosphors zum Ausdruck. Die Oxidation des P-Atoms durch den Schwefel macht sich in einer um durchschnittlich 30 ppm größeren Tieffeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals bemerkbar. In 7, 8 und 17 bewirkt die Einführung des $(CH_3)_2P(S)$ -Restes praktisch den gleichen Abschirmungsverlust wie die Einführung des $(CH_3)_2B$ -Restes in $(CH_3)_2B-NHCH_3$. In 28 übertrifft die $Cl_2P(S)$ -Gruppe in ihrer Wirkung auf die ^{14}N -Resonanz sogar bei weitem die der $(CH_3)_2B$ -Gruppe. Mit $\delta^{14}N +218$ ppm liegt das Signal von 28 um ca. -30 ppm bei tieferem Feld als für das Diborylamin, $(CH_3)_2B-NCH_3-B(CH_3)_2$.

Darüber hinaus ist die negative Substituentenverschiebung $\Delta^{14}N$ in 7, 8, 17 und 28 von gleicher Größenordnung, wenn die $R_2P(S)$ -Gruppe in das Aminoboran oder die $(CH_3)_2B$ -Gruppe in das Aminophosphinsulfid eingeführt wird. Wir werten diesen Effekt als ein Zeichen dafür, daß der Phosphor in Verbindungen mit $S=P-N-B$ -Gerüst π -Akzeptoreigenschaften be-

sitzt, die mit denen des Boratoms vergleichbar sind. Die Tieffeldverschiebung der ^{14}N -NMR-Signale, deren Lage eindeutig für eine sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms spricht, wird vor allem mit einer stärkeren Delokalisierung des N_{p} -Elektronenpaares und einem Anstieg des Beitrags von $\zeta_{\text{p}}^{\text{Z}}$ zur Abschirmung erklärt¹⁶⁾. Letzterer kann jedoch auch durch die Zunahme der Gruppenelektronegativität im vorliegenden Fall beim Übergang von der $\text{R}_2\text{P-}$ zur $\text{R}_2\text{P(S)-}$ Gruppe sowie durch elektronegative Substituenten R (z.B.: Cl) am P-Atom erhöht werden. Der dadurch induzierte Elektronenzug in der $(\text{P-N})\zeta$ -Bindung müßte ebenfalls zu einem Abschirmungsverlust des N-Atoms führen.

Die $^{11}\text{B-}$, $^{31}\text{P-}$ und $^{14}\text{N-}$ Daten erhärten jedoch, betrachtet man sie im Zusammenhang, die in Kap. B.V.1 entwickelten Modellvorstellungen über Struktur und Bindungsverhältnisse im P-N-B-Gerüst gemäß 44. Auch in den folgenden Ausführungen liegt die Betonung auf dem Begriff "Modell", für das kein Anspruch auf Verallgemeinerung erhoben wird.- Die Ursache für das ausgeprägte Akzeptorverhalten der $\text{R}_2\text{P(S)-}$



Gruppe dürfte in der Oxidation von P^{III} nach P^{V} zu suchen sein. Ähnlich, wie für den Schwefel im SF_6 ⁹⁵⁾, resultiert daraus eine Zunahme der effektiven Kernladung des P-Atoms, die eine Kontraktion des Radialanteils der d-Bahnfunktionen zur Folge hat. Damit wären die Voraussetzungen für eine bessere Überlappung des doppelt besetzten p_{z} -Orbitals des N-Atoms mit einem leeren d-Orbital geeigneter Symmetrie des P-Atoms geschaffen. Die stärkeren $(\text{d} \leftarrow \text{p})\pi$ -Wechselwirkungen in der $\text{P}^{\text{V}}\text{-N}$ -Bindung führen somit zu einer Elektronenverarmung in der B-N-Bindung der (Thiophosphinylamino)borane, was sich deutlich in den Kernresonanzdaten niederschlägt. Strukturuntersuchungen an Aminophosphinsulfiden bestätigen

diese Vorstellungen, da bei der Oxidation des P^{III} -Phosphors zum P^V -Phosphor eine merkliche Verkürzung der P^V-N -im Vergleich zur $P^{III}-N$ -Bindung auftritt⁹⁷⁾. Für eine Erhöhung der PN-Bindungsordnung kann jedoch auch der durch die Hybridisierungsänderung des P-Atoms von sp^3 nach sp^3 hervorgerufene Anstieg des s-Anteils in der PN-Bindung sorgen.

Die Frage, ob π -Wechselwirkungen im P-N-B-Bindungssystem eine wichtige Rolle spielen, wird bei der Untersuchung der Kopplung in Phosphor-Stickstoff-Verbindungen (B.VIII) nochmals aufgegriffen.

1H -NMR-Spektren

Die Zuordnung der Signale bietet keine Schwierigkeiten, da die Multiplizitäten und Kopplungskonstanten keine Anomalien aufweisen (Tab.2).

Die 1H -NMR-Daten bestätigen die aus den ^{11}B -, ^{31}P - und ^{14}N -NMR-Daten gezogenen Schlüsse. Auffallend ist der auch von SCHERER und WOKULAT⁶⁷⁾ für P-N-Si-Verbindungen gefundene Anstieg der $^3J_{PNCH}$ -Kopplungskonstanten bei der Schwefelung der (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)borane um durchschnittlich 5-10 Hz. Jedoch ist der Betrag von $^3J_{PNCH}$ um 2-5 Hz kleiner als in den Verbindungen $R_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ oder $R_2P(S)-NCH_3-H$. Die Borylierung führt somit ebenso wie in Aminophosphinen bei Aminophosphinsulfiden zu einer Verkleinerung von $^3J_{PNCH}$. Unter B.VIII wird ein Zusammenhang zwischen $^3J_{PNCH}$ und der π -Elektronendichte in der PN-Bindung näher diskutiert.

Fernkopplungen, $^4J_{PNBCH}$, treten bei (Thiophosphinylamino)boranen nicht mehr auf. Ihre 1H -NMR-Daten zeigen außerdem, daß die beiden $B(CH_3)$ -Gruppen magnetisch äquivalent sind. Somit ist die Rotation um die $B-N$ -Bindung bei $\sim 30^\circ C$ nicht gehemmt. Im Falle gehinderter Rotation müßte man die bei zahlreichen Aminoboranen (vergl. auch die im Anhang zusammengefaßten Verbindungen, S.259) des Typs $(CH_3)_2B-NCH_3R$ oder

Tab. 2 $^1\text{H-NMR}$ -Daten der (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphorylamino)borane (interner Standard TMS)

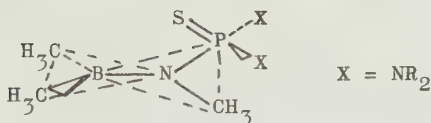
Verbindung	$\delta_{\text{R}_2\text{P}}$ [$\delta(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}$] (ppm)	$^2J_{\text{PCH}}$ [J_{PNCH}] (Hz)	δ_{NCH_3} [NH] (ppm)	$^3J_{\text{PNCH}}$ (Hz)	δ_{BR_2} (δ_{BR}) (ppm)	Lösungs- mittel
a) $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}'-\text{B}(\text{CH}_3)_2-$						
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	7	13,5	-5,36 M		-0,44 S	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	8	12,8	-3,18 D	12,2	-0,64 S	CH_2Cl_2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	17	-7,40 M	-2,90 D	12,6	-0,45 S	CDCl_3
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	20a	11,0	-2,75 D	12,5	-0,30 S	C_6H_6
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	20b	12,0	-2,77 D	11,8	-0,64 S	C_6H_6
CH_3 [$\text{N}^+\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$] CH_3	20c	12,5	-2,70 D	14,0	-0,30 S	C_6H_6
$\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	28		-3,31 D	18,4	-0,90 S	CH_2Cl_2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$	27	-7,50 M	-2,89 D	13,2	-0,60 S	
b) $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}]_2\text{BR}$						
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_2\text{BCH}_3$	9	13,6			-0,64 S	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_2\text{BC}_6\text{H}_5$		13,5			-7,35 M	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_2\text{BCl}$	19	13,5	-5,12 M			CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_2\text{BCH}_3$	10	12,9	-2,85 D	12,8	-0,87 S	CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_2\text{BCl}$	20	13,0	-2,98 D	12,0		CH_2Cl_2
c) $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}]_3\text{B}$						
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_3\text{B}$	11	13,3	-6,60			CH_2Cl_2
$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_3\text{B}$	12					

(CH₃)XB-NCH₃R beobachtete Nichtäquivalenz der CH₃-Gruppen finden.

Als Beispiel diene (C₆H₅)₂P-NCH₃-B(CH₃)₂, dessen BCH₃-Signale erst bei +106°C koaleszieren (s. B.V. 4.2). Somit erniedrigt die Oxidation mit Schwefel die Rotationsbarriere in S=P-N-B-Verbindungen. Dieser Befund wird (u.a.) als weiterer Hinweis auf verminderte $\tilde{n}$ -Elektronendichte in der B-N-Bindung gewertet. Dementsprechend liegt die Koaleszenztemperatur der (Thiophosphinylamino)borane 8 bei -37,5°C, 7 bei +7,3°C und 17 bei -29,0°C *. Der Ersatz von NCH₃ gegen NH in 7 bringt eine sterische Entlastung mit sich, die zu einer besseren Planarität des PNBC₂-Gerüsts führt. Die stärker gehinderte Rotation kann jedoch auch durch intra- oder intermolekulare N-H...S-Brücken hervorgerufen werden. Hierauf weist ein sehr breites ¹H-NMR-Signal für das N-H-Proton bei -5,36 ppm hin. Bei der Assoziation zweier Moleküle 7 könnten sterische Faktoren die Beweglichkeit der BCH₃-Gruppen behindern. Die um 40°C höher liegende Koaleszenztemperatur von 7 verglichen mit der von 8 ist mit einem Anstieg der Aktivierungsenthalpie von 2,6 kcal/mol verbunden.

Eine Aufspaltung der Protonensignale der (CH₃)₂B-Gruppe der [Bis(dialkylamino)thiophosphorylamino]borane 30a und 30b erfolgt auch bei Temperaturen bis zu -85°C nicht, obwohl die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von gleicher Größenordnung wie die von 8 oder 17 sind. Dies ist erstaunlich, da sich bei den meisten untersuchten Verbindungen $\delta^{11}\text{B}$ und $\Delta H^\ddagger$ umgekehrt proportional verhalten. Die Äquivalenz der CH₃B-Protonen in 30a und 30b wird wie folgt begründet: Die Sperrigkeit der (R₂N)₂P(S)-Gruppe führt dazu, daß die PNCB-Ebene stark verdreht zur C₂BN-Ebene steht. Nichtbindende Wechselwirkungen verhindern eine freie Rotation um die B $\ddot{\text{N}}$ -Bindung. Somit erreicht das Molekül auch bei tiefer Temperatur keine Planarität des C₂BNCP-Gerüsts. Eine Einstellung der C₂BN-Ebene nahezu senkrecht zur BNCP-Ebene würde die beobachteten Phänomene, Abschirmungsverlust des B-Atoms und Nichtaufspaltung der Protonensignale erklären (45).

*) Die Aktivierungsparameter sind im Anhang aufgeführt



42

Das 1H -NMR-Signal der N-H-Protonen im $[(CH_3)_2P(S)-NH]_3B$ 11 liegt bei $-6,60$ ppm und wird bei Abkühlung der Meßprobe auf $-20^\circ C$ sehr scharf. Die Lage und die temperaturabhängige Änderung der Linienbreite weisen auf starke N-H...S-Brückenbindungen hin, die die bei der Diskussion der ^{11}B -Daten von 11 postulierte eingeebnete Struktur 42 der Verbindung unterstützen.

Die starke Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am N-Atom in S=P-N-B-Verbindungen für (pp) π - bzw. (dp) π -Bindungen und die daraus folgende Elektronenverarmung am Stickstoff macht sich auch in einem Abschirmungsverlust der NCH_3 -Protonen im Vergleich mit denen im $(CH_3)_2B-NHCH_3$ bemerkbar. Da gerade bei der Verbindung mit dem am schlechtesten abgeschirmten N-Atom, $Cl_2P(S)-NCH_3-B(CH_3)_2$, 28, auch die größte Tieffeldverschiebung für die NCH_3 -Protonen von δ^1H : $-3,31$ ppm resultiert, bestätigt dies erneut die schon früher untersuchte direkte Proportionalität von δ^1H und $\delta^{14}N$ ¹⁶).

B.VI. 4 Infrarotspektren

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen läßt eine Reihe interessanter Zusammenhänge erkennen, obwohl noch nicht alle im IR-Spektrum beobachteten Banden zweifelsfrei zugeordnet werden können und die Aufnahme von Raman-Spektren noch aussteht. Zum Vergleich werden die Verbindungen $(CH_3)_2P(S)Cl$, $(CH_3)_2P(S)NH_2$ und $(CH_3)_2P(S)NHCH_3$ sowie $(CH_3)_2P(S)-NH-B(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2P(S)-NCH_3-B(CH_3)_2$ herangezogen. Orientierungshilfen bei der Zuordnung bieten die von GOUBEAU et al. ^{97,98} eingehend diskutierten Schwingungsspektren von Verbindungen mit der $(CH_3)_2P(S)$ -Gruppe.

Die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen lassen sich meist klar erkennen, da sie sich bezüglich Lage und Intensität von den Gerüstschwingungen bzw. den Schwingungen der NH-Gruppe abheben: $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ 2970-2990, $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ 2830-2910, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ 1390-1475, $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ 1270-1340, ξCH_3 800-960 cm^{-1} .

Beim $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ weisen drei unter einer sehr breiten Bande hervortretende Maxima bei 3300, 3255 und 3228 cm^{-1} auf starke H-Brückenbindungen in festem Zustand hin. Zwar ist die NH-Bande in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ ebenfalls noch breit, aber ihre Halbwertsbreite ist nur mehr halb so groß wie in der NH_2 -Verbindung. Die Lage bei 3200 cm^{-1} zeigt ebenfalls noch Assoziation an. Dies wird auch dadurch deutlich, daß in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH-B}(\text{CH}_3)_2$ zwei ziemlich scharfe Banden bei 3285 und 3230 cm^{-1} auftreten, die auf Rotamere (um die N-P-Achse)hinweisen.¹⁰⁰⁾

Der Ersatz von Cl in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ gegen eine NH_2 - bzw. NHCH_3 -Gruppe führt zu einer Verschiebung von ν_{PS} von 616 über 570 nach 560 cm^{-1} . Die in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ ⁹⁹⁾ beobachtete zufällige Entartung von $\nu_{\text{s}}\text{PC}_2$ mit $\nu_{\text{as}}\text{PC}_2$ ist in den beiden Aminoverbindungen aufgehoben. Offenbar stört die P-N-Bindung die Kopplung von ν_{PS} mit $\nu_{\text{s}}\text{PC}_2$. Durch die Einführung des $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Restes erhöht sich ν_{PS} in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ auf 623 cm^{-1} , in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH-B}(\text{CH}_3)_2$ auf 598 cm^{-1} . Dementsprechend verschiebt sich $\nu_{\text{as}}\text{PC}_2$ auf 788 bzw. 750 cm^{-1} .

Der PN-Valenzschwingung in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ wird eine starke Bande bei 750 cm^{-1} zugeordnet, die in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ bei 758 cm^{-1} liegt. Die Belastung des Stickstoffs mit einer $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe erniedrigt die PN-Schwingung auf 730 bzw. 732 cm^{-1} , führt also in erster Näherung zu einer Schwächung der PN-Bindung. Entsprechend niedrig liegen die BN-Valenzschwingungen. In $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH-B}(\text{CH}_3)_2$ wird eine starke Bande bei 1317 cm^{-1} von einer Bande geringerer Intensität bei 1330 cm^{-1} begleitet, die einer im wesentlichen vom BN-Charakter geprägten Schwingung zugeordnet wird. Diese ¹⁰B-Isotopenaufspaltung findet sich in der relativ starken, breiten Bande bei 1312 cm^{-1} in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ jedoch nicht mehr, da sie mit $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ überlagert zu sein scheint. Für Monoaminoborane liegen diese BN-Valenzschwingungen bei re-

Infrarotspektroskopische Daten ausgewählter Verbindungen

- $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$: 2980 m, 2902 m, 1412 m, 1403 m, 1395 m, 1295 m,
1287 st, 951 sst, 912 sst, 857 mst, 748 sst,
616 sst, 480 sh, 463 st.
- $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$: 3300 st,br, 3255 st,br, 3228 st,br, 2990 m,
2985 m, 2905 m, 1550 st,br, 1427 st, 1409 m,
1400 st, 1311 mst, 1288 mst, 1130 w, 1032 st,
960 sst, 950 sst, 868 m, 837 mst, 765 st,
750 st, 705 s, 570 st, 460 m, 332 m, 295 m.
- $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$: 3200 st,br, 3110 sh, 2990 m, 2985 m, 2972 m,
2900 m, 2890 st, 2805 m, 1620 m,br, 1475 m,
1417 st, 1409 st, 1300 mst, 1292 st, 1123 sh,
1095 st, 1040 s, 955 st, 932 st,br, 876 st,
868 st, 798 m, 758 st, 722 sst, 600 st, 560 st,
408 w, 342 m, 290 w.
- $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3\text{B}(\text{CH}_3)_3$: 2980 st, 2940 sst, 2910 st, 2830 m,
1465 m, 1438 st, 1410 m, 1312 sst,br, 1278 st,
1188 m, 1172 st, 1128 st, 1112 st, 1038 m,
943 st, 922 sst, 858 m, 788 m, 732 sst, 623 sst
562 w, 555 m, 442 w.
- $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHB}(\text{CH}_3)_2$: 3285 st, 3230 st, 2990 w, 2975 m, 2905 sst,
2890 m, 1545 w, 1420 m, 1405 m, 1380 sst, 1330 st,
1317 sst, 1300 st, 1288 m, 1265 w, 1248 st,
1138 w, 1110 sst, 1030 w, 955 st, 942 sst, 925 m,
870 w, 858 w, 838 w, 812 w, 750 m, 730 st, 682 m,
598 w, 578 st, 448 w, 335 w.

lativ kleinen Wellenzahlen ³⁾. Hierin drückt sich eine
Schwächung dieser Bindung durch den elektronenziehenden
Effekt der $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe aus.

B.VII (Phosphorylamino)borane

B.VII 1. Einleitung

(Phosphorylamino)borane sind die O-Homologen der (Thio-phosphorylamino)borane. Sie sollten besonders gut mit diesen unter B.VI,2 ausführlich beschriebenen Verbindungen vergleichbar sein. Da Sauerstoff elektronegativer als Schwefel ist, sollte die Elektronegativität der $R_2P(O)$ -Gruppe größer als die der $R_2P(S)$ -Gruppe sein und diese Veränderung sollte sich in den spektroskopischen Daten niederschlagen. Darüber hinaus interessierte die Auswirkung des Sauerstoffs als basisches Zentrum in $R_2P(O)-NR'-BR_2''$ auf die Dimerisationstendenz der Verbindungen. Lassen sich als Konsequenz der starken BO-Bindung Gleichgewichte der Art $\text{>P}(O)-N-B \rightleftharpoons \text{>P}(N)-O-B$ im Sinne einer 1,3-Borylverschiebung als Sonderfall prototroper 1,3-Verschiebungen ¹⁰⁰⁻¹⁰⁴ realisieren?

B.VII,2 Beschreibung der Ergebnisse

2.1 Der Aufbau des O=P-N-B-Gerüsts

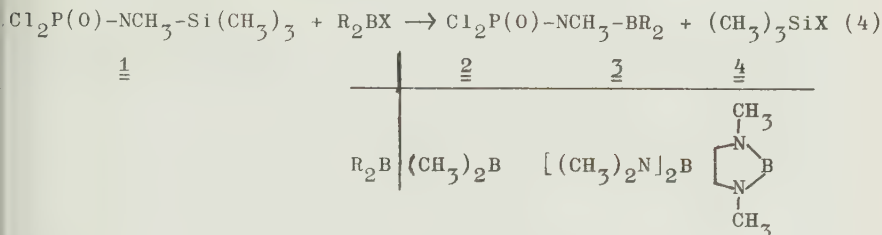
Zur Darstellung von Verbindungen mit O=P-N-B-Gerüst wurden die Reaktionen (1) - (3) untersucht:



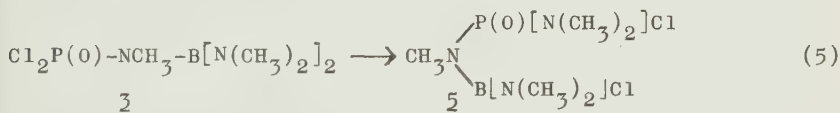
2.2 (Phosphorylamino)borane aus (Phosphorylamino)silanen

Die Silazanspaltung bewährte sich auch bei der Gewinnung von Phosphorylaminoboranen. Gemäß (1) reagiert 1 mit Organylhalogenboranen bevorzugt unter Spaltung der Si-N-Bindung. Gute Ausbeuten ließen sich nur in wenigen Fällen er-

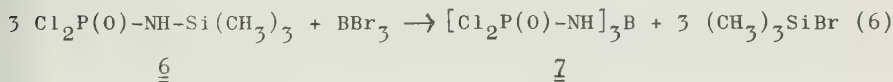
zielen. Reaktion nach (4) erbrachte die (Phosphorylamino)-borane 2, 3 (nur als Rohprodukt) und 4 mit 63, 95 und 31 %.



Die NMR-spektroskopischen Daten (s.w.u.) weisen für 3 auf einen Ligandenaustausch zu 5 nach (5) hin*. 5, eine Verbindung mit Phosphor als Chiralitätszentrum, sollte als Isomerenmisch (Racemat, meso-Form) anfallen. Eine Prüfung dieser Annahme steht noch aus.



Aus 6 entsteht bei -20°C mit BBR_3 in mäßiger Ausbeute Tris-[N-(dichlorphosphoryl)amino]boran 7. Laut Massenspektrum und Halogenbestimmung war 7 allerdings mit Brom-haltigen Reaktionsprodukten verunreinigt, z.B. $[\text{Cl}_2\text{P(O)-NH}]_2\text{BBR}$. Die



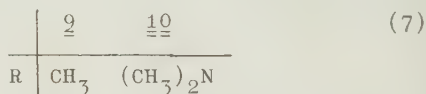
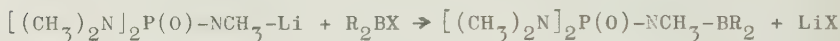
Reinigung durch Umkristallisieren gelang nicht. Eine Ausbeuteminderung kann auch aufgrund der Substitution an der N-H-Bindung durch BBR_3 erfolgen (vergl. B.II. und B.I.). Dagegen spaltet $(\text{CH}_3)_2\text{BBR}$ die Si-N-Bindung in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P(O)-NCH}_3\text{-Si(CH}_3)_3$ 8 selektiv zu $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P(O)-NCH}_3\text{-B(CH}_3)_2$ 9.

*) Umlagerungen dieser Art sind nicht neu. So fanden KEAT und IRVINE⁶⁶⁾ beim Erhitzen von $\text{Cl}_2\text{P(O)-NCH}_3\text{-P(O)[N(CH}_3)_2]_2$ Isomerisierung zu $[\text{Cl}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{P(O)}]_2\text{NCH}_3$.

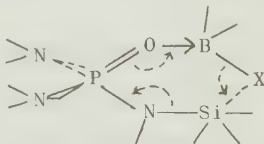
Auf die Struktur von 9, dessen fester und flüssiger Anteil die gleiche chemische Zusammensetzung hat, wird bei der Diskussion der NMR-Daten näher eingegangen.

2.5. (Phosphorylamino)borane aus Lithiumaminophosphinoxiden

Analog zu der Darstellung der (Thiophosphorylamino)borane führt die Umsetzung N-metallierter Aminophosphinoxide mit R_2BX nach (2) unter milderer Bedingungen als die Si-N-Spaltung zu (Phosphorylamino)boranen. Aus $(CH_3)_2BBr$ bzw. $[(CH_3)_2N]_2BCl$ und $[(CH_3)_2N]_2P(O)-NCH_3-Li$ erhält man nach (7) bei $-30^\circ C$ bzw. $25^\circ C$ 9 und 10 in 52 bzw. 62 proz. Ausbeute. Die Verbindungen können unzersetzt im Hochvak. destilliert werden, auch wenn das gebildete Lithiumsalz vorher nicht entfernt wird.



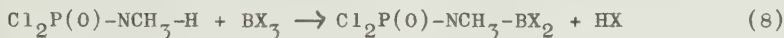
Erstaunlich ist, daß bei der Synthese von (9) keine Nebenreaktion wie bei dem entsprechenden (Thiophosphorylamino)boran 30a im Sinne von Gleichung (18) bzw. (19) (B.VI.2.3) stattfindet. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Reaktionen über einen Donor-Akzeptor-Komplex der Bor-Verbindung mit dem Sauerstoff als Donor im Phosphinoxid 8 verlaufen. Aus einer Zwischenstufe 11 könnte dann die Eliminierung von $(CH_3)_3SiX$ bzw. LiX erfolgen. Als weiterer Hinweis auf den oben erwähnten Verlauf der Reaktion dienen die NMR-spektroskopisch belegbaren (s.B.VII.2.5) Wechselwirkungen zwischen Bor und Sauerstoff



bei der Mehrzahl der (Phosphorylamino)borane.

2.4. (Phosphorylamino)borane aus Phosphorylaminen

Senkt man die Basizität des N-Atoms in PN-Verbindungen durch elektronenziehende Reste R am Phosphor so, daß damit Säure-Base-Wechselwirkungen erschwert werden, die Acidität des N-H-Wasserstoffs aber zunimmt, dann könnte man mit BX_3 -Verbindungen Reaktionen nach (3) erwarten. $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-NHCH}_3$, 12, sollte diese Voraussetzungen erfüllen. Tatsächlich entstehen [N-(Dichlorphosphoryl)methylamino]-dihalogenborane bei der Umsetzung von 12 mit BCl_3 und BBr_3 in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur gemäß (8). Die mit 75 bzw. 86 proz. Ausbeute isolierbaren kristallinen (Phosphoryl - amino)borane 13 und 14 unterliegen keiner säurekatalytischen



Zersetzung durch entstehendes HX, das praktisch quantitativ aus der Reaktionslösung entweicht.

13 und 14 sind 4 Stunden bei $100\text{-}120^\circ\text{C}$ stabil. Dies ist erstaunlich, denn $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-BBr}_2$ kann bei Raumtemperatur nicht unzersetzt aufbewahrt werden.

Versuche zur Darstellung entsprechender Bis- und Tris-(phosphorylamino)borane aus 12 und BCl_3 oder BBr_3 blieben erfolglos. Stets isolierte man 13 und 14 neben 12, was einer Umsetzung im Sinne von (8) entspricht.

Dies Verhalten erklärt sich zwanglos aus der Tatsache, daß sich 13 und 14 durch Dimerisation oder durch intramolekulare B - O-Koordination * stabilisieren und für weitere Reaktionen mit 12 nicht mehr zugänglich sind. Die Verbindungen sind allein in CH_2Cl_2 und Benzol etwas löslich und zeigen im ^{11}B -NMR-Spektrum nur Signale für tetrakoordiniertes Bor (vergl. B.VII.2.5). Auch die ungewöhnlich große thermische Stabilität im Gegensatz zu den entsprechenden (Thiophosphorylamino)-

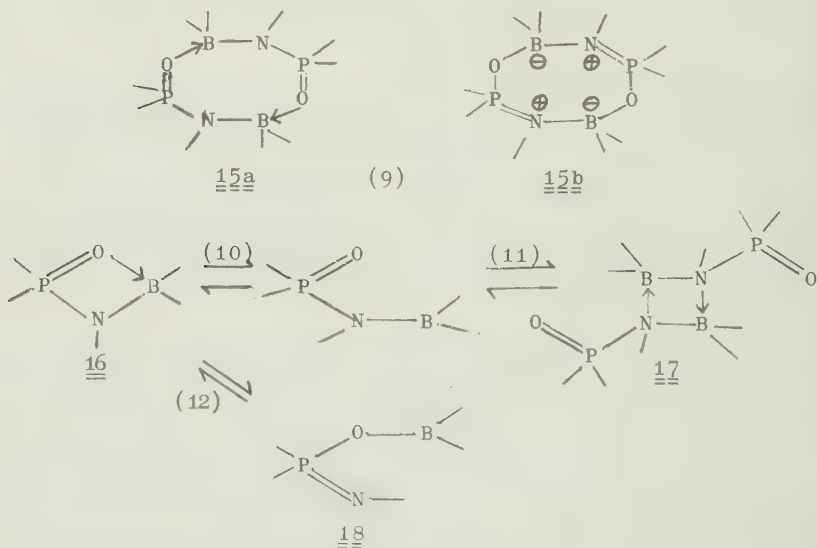
*) Zur Frage der Struktur, s. Diskussion der NMR-Spektren

boranen dürfte aus der Blockierung des Bors durch Koordination mit dem Sauerstoff resultieren.

B.VII. 25 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

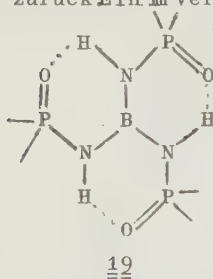
Die ^{11}B -NMR-Spektren der (Phosphorylamino)borane (Tab. 1) zeichnen sich bis auf zwei Ausnahmen durch zwei oder drei Resonanzsignale aus. Für die überwiegende Zahl von Verbindungen mit P-N-B- und S-P-N-B-Gerüst fand man hingegen nur ein Signal. Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen (vergl. Tab. 1) belegen die Koordinationszahl 3 und 4 für das B-Atom.

Ebenso beobachtet man in den ^{31}P -NMR-Spektren, wenn auch wegen geringer Verschiebungsdifferenz nicht immer gut zu unterscheiden, zwei oder drei Resonanzsignale für ein und dieselbe Verbindung. Diese Befunde legen nahe, daß neben den monomeren Molekülen mit O=P-N-B-Gerüst auch Assoziate wie 15 - 17 oder Strukturisomere wie 18 vorliegen.



Ausschließlich am Bor dreifach koordiniert liegen die (Phosphorylamino)borane 2 und 10 vor. Ihre spektroskopischen Daten entsprechen weitgehend den Thiohomologen. Dabei bewirkt die elektronegative $\text{Cl}_2\text{P}(0)$ -Gruppe einen stärkeren Abschirmungsverlust am B-Atom als die $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(0)$ -Gruppe. Umgekehrt erbringt die Einführung des $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Restes in $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{-NHR}$ einen Abschirmungsverlust von 1-3 ppm für das P-Atom. Die Daten unterstützen somit die unter B.V.1 und B.VI.28 entwickelten Modellvorstellungen über die Bindungsverhältnisse in P-N-B-Systemen.

Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von Tris(phosphorylamino)boran 7 -22,8 ppm liegt um 1,8 ppm höher als in $(\text{CH}_3\text{NH})_3\text{B}$. Dies ist erstaunlich, wenn man den großen Abschirmungsverlust des B-Atoms in 2 durch die $\text{Cl}_2\text{P}(0)$ -Gruppe bedenkt. Den Abschirmungsgewinn führen wir wie bei der Verbindung 11 (B.VII.2) in erster Linie auf eine Einebnung des $(\text{O}=\text{P}-\text{N})_3\text{B}$ -Gerüsts 19 zurück. Ein im Vergleich zu $\text{Cl}_2\text{P}(0)\text{NHCH}_3$ um 10 ppm hochfeldverschobenes ^{31}P -NMR-Signal stützt diese Annahme. Das breite, bei -8,6 ppm liegende, schwach erkennbare Signal der N-H-Protonen weist auf $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}$ -Brückenbindungen hin.

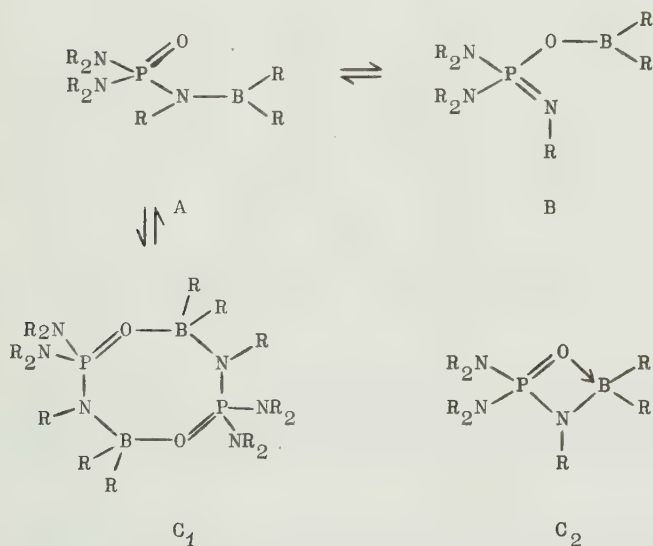


Die (Phosphorylamino)borane 2 und 9 zeigen ein zweites ^{11}B -NMR-Signal im Bereich des dreifach koordinierten Bors

(-48,2 bzw. -44,3 ppm). Im Spektrum von 2 ist das Signal bei -48,2 ppm bei ca. 40°C nur schwach zu erkennen, während das von 2 bei -44,3 ppm fast intensitätsgleich mit dem -53,2 ppm-Signal ist (vergl. Abb.1). Bei höherer Temperatur beobachtet man für 2 eine geringe, für 9 eine deutliche Intensitätszunahme des bei höherem Feld liegenden ^{11}B -NMR-Signals. Dieser Befund erhärtet die Vermutung, daß diese ^{11}B -NMR-Signale auf Isomere von 2 bzw. 9 mit einer zu 18 analogen Struktur zurückgehen. Sie stehen miteinander in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht gemäß (12). Den durch Ausbildung einer B-O-Bindung resultierenden Abschirmungsgewinn des B-Kerns findet man

auch beim Übergang von $(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-B}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$: -57,2 ppm) zu $(\text{CH}_3)_2\text{B-O-B}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$: -52,0 ppm). Er wird mit stärkeren (pp) π -Wechselwirkungen in der B-O-Bindung als in der B-N-Bindung interpretiert⁵²⁾. Das Auftreten von Isomeren mit P-O-B-Gerüst wird gestützt durch die ^{31}P -NMR-Spektren, die ein zweites, im Vergleich zum PNB-System etwas hochfeldverschobenes Signal enthalten.

Das auf zwei verschiedenen Wegen dargestellte (Phosphorylamino)boran 9 weist sogar noch ein drittes ^{11}B -NMR-Signal im Bereich des tetrakoordinierten Bors auf. Die drei ^{11}B -NMR-Signale sind bei 40°C ungefähr von gleicher Intensität. Die spektroskopischen Daten aller drei beobachteten Kerne ^1H , ^{11}B und ^{31}P weisen 9 als ein Gemisch der drei Strukturisomeren A, B und C aus, deren Trennung aufgrund sehr ähnlicher physikalischer Konstanten nicht gelang. Die Zuordnung der Signalgruppen in Abb. 1, 2 und 3 beruht auf einem Vergleich mit Verbindungen ähnlicher Struktur. Dem Monomeren A wird



das ^{11}B -NMR-Signal bei $-51,2$ ppm zugeordnet unter der Annahme, daß die $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})$ -Gruppe einen etwas geringeren Abschirmungsverlust des B-Atoms wie die $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe in Aminoboranen bewirkt.

Wenn der oben erwähnte Abschirmungsgewinn des B-Atoms beim Übergang einer B-N- in eine B-O-Bindung auf 9 übertragbar ist, dann kann das Signal bei $-44,3$ ppm dem Isomeren B mit P-O-B-Gerüst zugeordnet werden.

Das ^{11}B -NMR-Signal bei 0 ppm spricht für eine B-tetrakoordinierte Spezies C_1 oder C_2 . Kryoskopische Molmassebestimmungen ergaben für 9 eine höhere Molekülmasse als für das Monomere. Daher dürfte C_2 wahrscheinlicher als C_1 sein. Gegen eine Dimerisation von 9 über eine mögliche B-N-Koordination (analog 17) sprechen jedoch ^{11}B -NMR-Daten ⁵², die für BN-Dimere zwischen -10 und -15 ppm liegen.

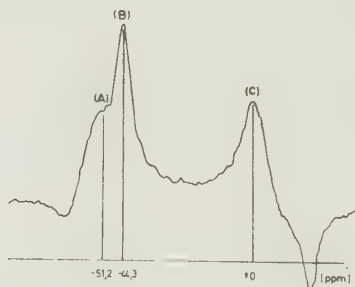


Abb. 1 ^{11}B -NMR-Spektrum von " $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ "

Die Annahme, daß C_1 identisch mit dem nach längerem Stehen auskristallisierenden Produkt ist, läßt sich durch die ^{11}B -Kernresonanz erhärten. Das 0 ppm-Signal einer völlig geschmolzenen Probe erscheint viel intensiver, als das nach partieller Kristallisation der Substanz.

Da das Isomere A offenbar zur Dimerisation über BO-Koordination neigt, könnte es auch mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ein Addukt bilden. In der Tat verschwindet das dem Isomeren A zugeordnete ^{11}B -NMR-

Signal bei -51,2 ppm in Gegenwart von $(C_2H_5)_2O$ fast völlig. Dagegen bleibt das Signal für B erhalten, während nun das für C_1 angenommene Signal mit fast doppelter Intensität auftritt.* Danach dimerisiert das Monomere A zu C_1 und steht mit diesem im Gleichgewicht. Da das Signal des Äther-Adduktes an der gleichen Stelle wie das dem Dimeren C_1 zugeordnete auftaucht, belegt dieser Befund $B \leftarrow O$ -Koordination in C_1 .

Ebenso wie die Intensität des ^{11}B -NMR-Signals von "A" bei Zugabe von $(C_2H_5)_2O$ abnimmt, sollte auch die Intensität der entsprechenden 1H - und ^{31}P -NMR-Signale für "A" zurückgehen bzw. für "C" ansteigen. Man registriert in der Tat eine Abnahme des ^{31}P -NMR-Signals bei -23,9 ppm, das deshalb dem Isomeren A zugeordnet wird, während die Signale bei -16,5 ppm und -32,7 ppm an Intensität gewinnen*. Da für die Verbindungen $\underline{4}$, $\underline{13}$ und $\underline{14}$, die nur mit tetrakoordiniertem Bor vorliegen, $\delta^{31}P$: -30,0 ppm beträgt, ordnen wir das bei tieferem Feld liegende (Abb.2) C_1 zu. Damit bleibt für B das Signal bei -16,5 ppm.

Auch im 1H -NMR-Spektrum von $\underline{9}$ (Abb.3 und 4) erkennt man drei Signale im BCH_3 -Bereich, von denen das bei tiefstem Feld liegende nach Äther-Zugabe kleiner wird und so der $B(CH_3)_2$ -Gruppe von A angehören sollte. Da das Signal bei +0,23 ppm gleichzeitig ansteigt, dürfte dieses für das Dimere C_1 in Frage kommen. Belegt wird diese Zuordnung durch die Lage von CH_3 -Gruppen, die an tetrakoordiniertes Bor gebunden sind (z.B.: $(CH_3)_4BLi$: δ^1H : +0,46 ppm⁵²). Im NCH_3 -Bereich ist die Zuordnung (auch bei Dehnung des Spektrums, Abb.4) nur mit Vorbehalt möglich. Es lassen sich jedoch auch hier wieder drei Signalgruppen erkennen.

Die gleichen zur Strukturaufklärung sehr nützlichen Reaktionen wie mit $(C_2H_5)_2O$ resultieren beim Mischen von $\underline{9}$ mit Pyridin.

*) Die Signale bei -16,5 und -32,7 ppm haben Dublett-Charakter (Kopplungskonst.: 30 Hz); zur Klärung dieses Phänomens sind weitere Untersuchungen notwendig.

**) Dieser Befund könnte auch auf einer Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des unpolareren C_1 beruhen.

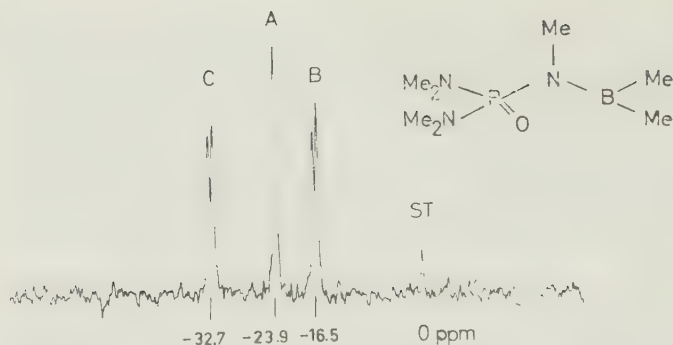


Abb. 2 ^{31}P -NMR-Spektrum von " $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(0)\text{NCH}_3\text{B}(\text{CH}_3)_2$ "

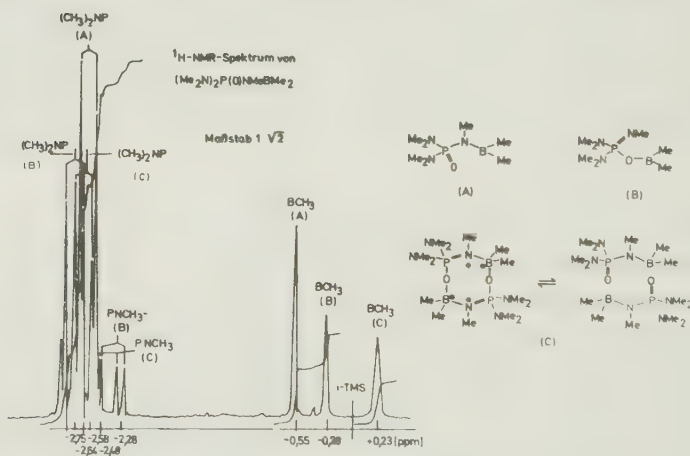


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum von " $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(0)\text{NCH}_3\text{B}(\text{CH}_3)_2$ "

Tautomerien an phosphorhaltigen Systemen sind nicht unbekannt⁽⁶³⁾. Es sei hier auf die einschlägige Literatur verwiesen.⁽¹⁰⁰⁻¹⁰⁴⁾ Hierbei handelte es sich bisher jedoch nur um prototrope 1,3-Verschiebungen (Tautomerie) gemäß (13) oder um die Wanderung von Alkylgruppen, z.B. der PISTSCHIMUKA-Umlagerung⁽¹⁰⁵⁾ (14). SCHERER und KLUSMANN⁽⁶³⁾ fanden einen

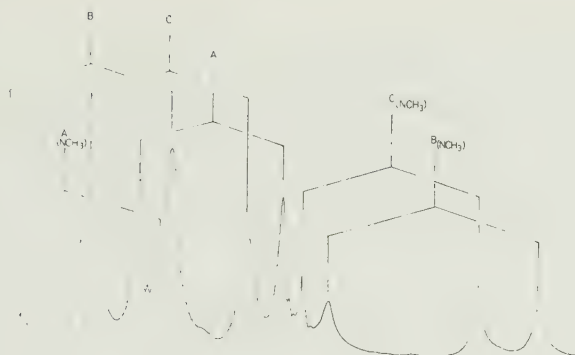
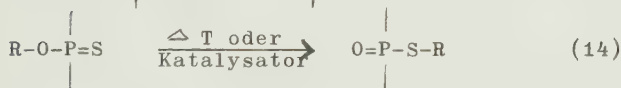
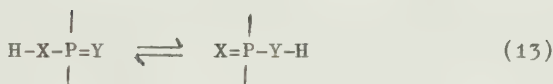
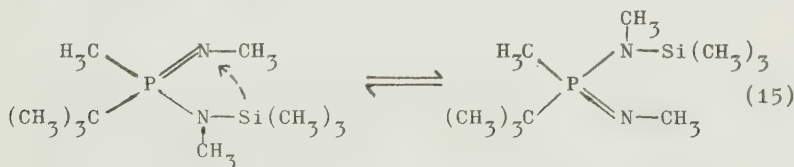


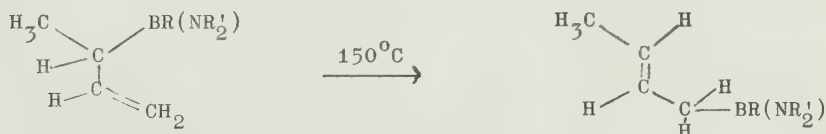
Abb. 4 ^1H -NMR-Spektrum von 9 (Bereich -2,4 bis -2,9 ppm)



bei tiefer Temperatur zum Stillstand kommenden intramolekularen Platzwechsel eines $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Liganden in (Silylamino)-phosphiniminen gemäß (15):

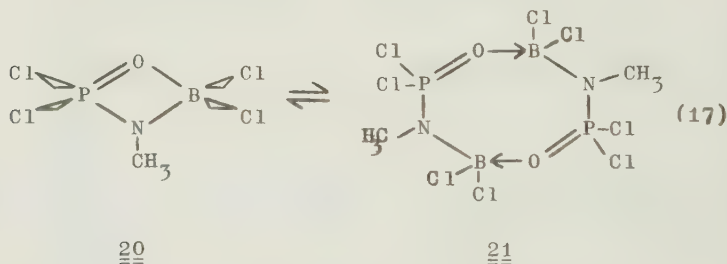


Eine thermisch induzierte 1,3-Verschiebung eines Borylrestes wurde im Verlauf unserer Untersuchungen an Allylboranen bekannt⁽¹⁶⁾ (16). Beide Isomere konnten getrennt werden. Die 1,3-



Verschiebung eines Dimethylborylrestes an Aminophosphin-oxiden war bisher unbekannt.

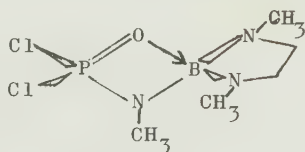
Die NMR-Daten der Verbindungen 4, 13 und 14 belegen, daß keine intramolekulare 1,3-Verschiebung, sondern die intermolekulare Koordination des Bors mit dem Phosphinoxid-Sauerstoff die bevorzugte Stabilisierung darstellt. Für $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-NCH}_3\text{-BCl}_2$ 13 findet man im ^{11}B -NMR-Spektrum das Signal bei -6,1 ppm und eine Schulter bei -4,3 ppm. Beide Signale liegen im Bereich für tetrakoordiniertes Bor. Das Massenspektrum der Verbindung zeigt nur das Moleküllion der monomeren Spezies. Kryoskopische Mol.-Massebestimmungen belegen ein Monomer/Dimer-Gemisch im Verhältnis 60:40. Da aber bei 60-80°C weiterhin nur die ^{11}B -NMR-Signale bei -4 bis -6 ppm erscheinen, scheint es sich um ein Gleichgewicht (17) zwischen 20 und 21 zu handeln. Für diese Interpreta-



tion sprechen auch die ungewöhnlich großen Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PNCH}}$ für 4, 13 und 14 von 21 bis 24 Hz, die man für Verbindungen mit Phosphinimino-Struktur kennt (z.B.: $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=NCH}_3$, $^3J_{\text{PNCH}}$: 25,5 Hz¹¹⁴). Wenn ein Zusammenhang zwischen Kopplungskonstante und Bindungsstärke besteht⁶⁰, dann erzeugt die höhere PN-Bindungsordnung einen größeren Betrag für $^3J_{\text{PNCH}}$ (s.B.VIII.)

Die Bindung zwischen Bor und Sauerstoff ist offenbar so günstig, daß sogar 4 mit Bor im Diazaborolidin-Ringsystem, die (pp) π -Wechselwirkungen mit den beiden N-Atomen zu Gunsten einer Säure-Base-Beziehung mit dem O-Atom aufgibt. Erhitzt man 4, so wächst das ^{11}B -NMR-Signal bei -5,3 ppm auf Kosten

des -10,1 ppm-Signals. Das Massenspektrum der Verbindung zeichnet sich durch das Molekölion des Dimeren und des Monomeren aus. Letzteres tritt mit höherer Intensität auf. Die Daten sprechen für ein intramolekulares Addukt, wobei so eine spirozyklische Verbindung mit dem Boratom als Zentrum resultieren würde (22). Der Strukturvorschlag 22



22

müßte durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig gesichert werden.

B.VIII. Über den Zusammenhang zwischen vicinaler bzw. weitreichender Spin,Spin-Kopplung und den Bindungsverhältnissen in Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

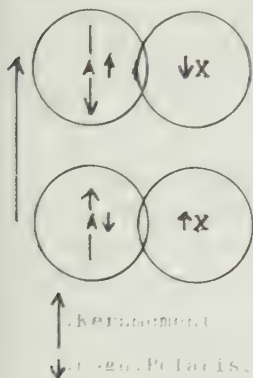
Unter B.IV., B.V., B.VI. und B.VII. wurden Verbindungen mit P-N-Si- und P-N-B-Gerüst untersucht. Die NMR-spektroskopischen Daten, insbesondere die chemische Verschiebung der ^1H - ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -Kerne, dienten zur Überprüfung des in B.V.1 und B.VI.2 entwickelten Modells der Bindungsverhältnisse in P-N-B-Systemen. Der Phosphor mit der Spin-Quantenzahl $I = 1/2$ und dem daraus resultierenden Kernspin ist in der Lage mit H-Kernen in Spin,Spin-Wechselwirkung zu treten, deren Ausmaß ebenfalls Rückschlüsse auf die chemische Struktur der betrachteten Moleküle zuläßt. Auf Spin,Spin-Kopplungen wurde bisher nur vereinzelt eingegangen.

Im folgenden wird die Frage untersucht, ob ein systematischer Zusammenhang zwischen der vicinalen Kopplung $^3J_{\text{PNCH}}$ sowie der weitreichenden Kopplung $^4J_{\text{PNYCH}}$ und den Bindungsverhältnissen in Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{X})-\text{NCH}_3-\text{Y}$ besteht. Dabei werden Tendenzen aufgezeigt, die sich aus eigenen Messungen und einigen Literaturdaten ergeben. Die daraus entwickelten Vorstellungen haben Modellcharakter, die der weiteren Prüfung bedürfen.

Allgemeines über Spin,Spin-Kopplung

Auf eine ausführliche Diskussion der theoretischen Vorstellungen wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Auf die zum Teil sehr umfangreiche Literatur über Spin,Spin-Kopplung sei verwiesen¹⁰⁸⁻¹¹⁶⁾,

Am Beispiel eines Zweispin-Systems, repräsentiert durch die Kerne A und X, sei Grundsätzliches über Spin,Spin-Kopplung dargelegt. Sie beruht auf einer magnetischen Wechselwirkung zwischen den Kernen A und X, die nicht durch den Raum, sondern indirekt über die Elektronen der chemischen Bindung vermittelt wird. Wie die Abb.1 zeigt, verursacht das magnetische Moment des Kerns A eine schwache Polarisierung der



d. Elektronenulle

Abb. 1

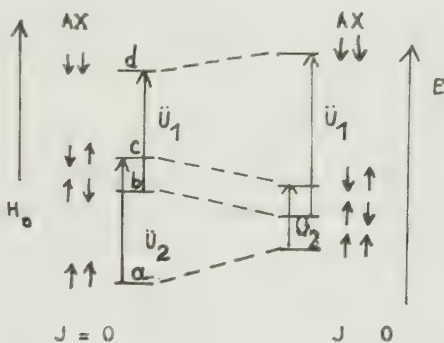


Abb. 2

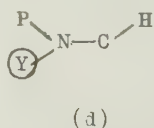
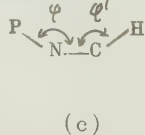
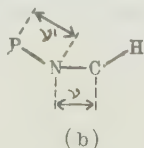
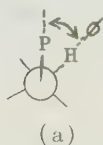
Elektronenhülle, die zum Nachbarkern über die miteinander wechselwirkenden Orbitale unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips weitergeleitet wird. Je nach Einstellung des Feldgradienten von A wird dadurch am Kern X das äußere Magnetfeld gestärkt oder geschwächt. Dementsprechend spalten die Resonanzlinien A und X in ein Dublett auf. Da die Spin-Einstellungen des Kerns A gleich wahrscheinlich sind, haben die Linien des Dubletts gleiche Intensität. Die Größe der Kopplungskonstante hängt nur vom Betrag der beiden Kernmomente und nicht, wie die chemische Verschiebung, vom äußeren Magnetfeld ab.

Abb.2 verdeutlicht die Spin,Spin-Kopplung des AX-Systems am Eigenwertschema. Je nach Einstellung der beiden Kernmomente erhält man vier verschiedene Energieniveaus für die beiden Kerne

A und X auch ohne Spin, Spin-Wechselwirkung ($J = 0$). Die bei Betrachtung des Kerns A auftretenden Übergänge $\ddot{U}_1$ und $\ddot{U}_2$ (von paralleler zu antiparalleler Einstellung zu H_0) sind jedoch energiegelich. Man beobachtet nur eine Resonanzlinie. Kommt die Kopplung hinzu und nimmt man, wie allgemein üblich, die antiparallele Einstellung der beiden Kerne als den energieärmeren Zustand an, dann werden die beiden mittleren Energieniveaus (b und c) stabilisiert, die beiden äußeren (a, d) destabilisiert. Folglich sind die Übergänge $\ddot{U}_1$ und $\ddot{U}_2$ nicht mehr energiegelich und man erhält zwei Resonanzsignale.

Diese Vorstellungen lassen sich auf die Kopplung zwischen dem P-Kern und den Wasserstoffkernen der im folgenden betrachteten NCH_3 -Gruppe in PN-Verbindungen übertragen. Hierbei handelt es sich um eine vicinale Kopplung, deren Vorzeichen entsprechend dem Dirac schen Vektormodell¹¹³⁾ positiv sein sollte. Die bisher bekannten Bestimmungen des relativen Vorzeichens von $^3J_{PNCH}$ bestätigen das Modell¹¹⁴⁻¹¹⁵⁾. Folgende Faktoren bestimmen die Beträge von $^3J_{PNCH}$:

- 1) Der Fermi-Kontakt-Anteil, der in überwiegendem Maße für die Größe von 3J verantwortlich ist⁶⁸⁾. Man versteht darunter den in Bindungen wirksamen s-Anteil der von einem Atom ausgehenden Bahnfunktionen. Die dadurch verbesserte Wechselwirkung von Bindungselektronen mit den koppelnden Kernen führt zu einer Erhöhung des Betrages der Kopplungskonstanten. So ändert sich $^3J_{PNCH}$ bei der Oxidation des dreifach koordinierten Phosphors P^{III} zum vierfach koordinierten Phosphor P^V um durchschnittlich 10 Hz, da eine Zunahme des s-Charakters in der PN-Bindung durch Umhybridisierung des P-Atoms von angereichert p^3 nach sp^3 erfolgt.
- 2) Hybridisierungsänderungen und damit verbundene Winkeländerungen am P- und N-Atom⁶⁸⁾.
- 3) Die bisher wenig untersuchte Abhängigkeit a) vom Diederwinkel ϕ zwischen den PN- und CH-Bindungen, b) von den Bindungslängen ν und ν' , c) von Valenzwinkeln φ und φ' , und



d) die Wirkung von Substituenten Y auf die Kopplung im PNCH-Fragment.

Von 3d) soll im folgenden die Rede sein:

Den Effekt eines Substituenten Y kann man eindeutig nur dann beobachten, wenn außer Variation von Y das Molekülgerüst $R_2P(X)-NCH_3$ nicht verändert wird. An drei repräsentativen Meßreihen soll die Wirkung von Y auf $^3J_{PNCH}$ erläutert werden (Tab.1,2 und 3). Dabei kommt man zu folgendem Ergebnis:

- 1) die Änderung der Kopplungskonstanten bei Variation von Y ist unabhängig davon, ob der Phosphordreifach oder vierfach koordiniert ist.
- 2) der Betrag der Kopplungskonstante nimmt in der angegebenen Reihenfolge von links nach rechts ab.
- 3) Die Einführung der Borylgruppe in das $R_2P(X)-NCH_3$ -Gerüst verursacht neben der Phosphorylgruppe die stärkste Abnahme von $^3J_{PNCH}$. Weitere Beispiele für diesen Effekt liefern die

Tab. 1 Abhängigkeit $^3J_{PNCH}$ in $(CH_3)_2P-NCH_3-Y$ von Y

Y	H	CH ₃	As(CH ₃) ₂	P(CH ₃) ₂	B(CH ₃) ₂	$\overset{+}{P}(CH_3)_3J^-$
$^3J_{PNCH}$	10,0	9,0	6,3	5,6	2,6	1,5
EN	2,20	2,50	2,20	2,06	2,01	2,06

Tab. 2 Abhängigkeit $^3J_{PNCH}$ in $(CH_3)_2P(S)-NCH_3-Y$ von Y

Y	H	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	B(C ₂ H ₅) ₂	B(CH ₃) ₂	BF ₂	P(S)(CH ₃) ₂	BCl ₂
$^3J_{PNCH}$	16,0	14,5	14,0	12,5	12,2	12,2	11,5	11,4

Tab. 3 Abhängigkeit $^3J_{PNCH}$ in $Cl_2P(S)-NCH_3-Y$ von Y

Y	H	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	B(CH ₃) ₂	BBr ₂	PCl ₂	P(O)Cl ₂
$^3J_{PNCH}$	22,3	22,0	21,7	18,4	16,4	15,7	13,7

Daten der 1H -NMR-Tabellen innerhalb der einzelnen Kapitel.
Diese Befunde werden wie folgt interpretiert:

1) Wäre allein die Elektronegativität des direkt an den Stickstoff gebundenen Atoms der Y-Gruppe für die Abnahme von $^3J_{\text{PNCH}}$ verantwortlich, wie das für organische Verbindungen des Typs R-CH=CH-Y gilt ⁸³⁾, dann müßte sich eine andere Reihenfolge ergeben (vergl. den Gang der EN der beteiligten Atome (nach Allred-Rochow) und von $^3J_{\text{PNCH}}$ in Tabelle 1).

2) Gleiches würde gelten, wenn eine Änderung von $^3J_{\text{PNCH}}$ aufgrund der Änderung des Diederwinkels ϕ bzw. der Valenzwinkel φ und φ' diskutiert wird. So sollte etwa die $(\text{CH}_3)_2\text{As-}$ Gruppe eine größere Änderung (evtl. auch von ϕ) bewirken als die weniger raumerfüllende $(\text{CH}_3)_2\text{B-}$ Gruppe.

3) Hybridisierungsänderungen am P-Atom, insbesondere am tetravalenten Phosphor scheinen eine untergeordnete Rolle zu spielen. Die ^{14}N -Daten eines großen Teils dieser Verbindungen sind mit sp^2 -Hybridisierung des N-Atoms vereinbar.

Zwei Erklärungen für die beobachteten Effekte bieten sich an: Die Einführung des Substituenten Y erhöht in Richtung von $\text{Y} = \text{H}$ nach $\text{Y} = \text{BR}_2$, P(X)R_2 die Elektronegativität der $\text{CH}_3(\text{Y})\text{N-}$ Gruppe. Dies führt zu einer Verminderung des s-Charakters in der PN-Bindung, die entsprechend der qualitativen Regel von Walsh ^{68)*} zu einer Abnahme der Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PNCH}}$ führt.

Die zweite Erklärungsmöglichkeit beruht auf der Annahme, daß die π -Elektronendichte in der PN-Bindung abnimmt, wenn Substituenten Y mit π -Akzeptoreigenschaften, wie für die Borylgruppe vielfach diskutiert ^{16) 52)}, um das freie Elektronenpaar des N-Atoms konkurrieren. Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{PNCH}}$ sollte danach um den Betrag der durch π -Elektronen verursachten Spin, Spin-Wechselwirkungen sinken. In organischen, ungesättigten Verbindungen ergeben Berechnungen, daß der π -Anteil an der vicinalen H,H-Kopplung nicht zu vernachlässigen ist und zwischen 10 und 40 % schwankt ¹⁰⁸⁾.

Diese Interpretation würde die unter B.VI. entwickelten Modellvorstellungen über die Bindungsverhältnisse in P-N-B-Systemen stützen. Zur weiteren Klärung der Frage, ob und

*) Der Phosphor konzentriert s-Charakter in den Bindungen mit mehr elektropositiven Gruppen

inwieweit die Änderung der vicinalen Kopplungskonstante als Maß für die (dp) π - bzw. (pp) π -Wechselwirkungen im P-N-B-Gerüst dienen kann, sollten Röntgenstruktur- und PE-spektroskopische Untersuchungen beitragen. Erste PE-Messungen an $(\text{CH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-P}(\text{CH}_3)_2$, auf die in diesem Rahmen nicht näher eingegangen wird, zeigen, daß die Einführung des Phosphinrestes in Aminoborane eine Stabilisierung der BN-Bande um 0,3 eV bewirkt. Dies belegt eine stärkere Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff im P-N-B-System als im einfachen Aminoboran, $(\text{CH}_3)_2\text{N-B}(\text{CH}_3)_2$, ein weiterer Hinweis auf die Nützlichkeit des π -Bindungsmodells (siehe B.VI.2.8., S.156)

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einiger Verbindungen $\text{R}'_2\text{P(X)-NCH}_3\text{-Y}$ werden auch Fernkopplungen $^4\text{J}_{\text{PNYCH}}$ für $\text{Y} = \text{B, N, P, As, Sn}$ beobachtet⁶⁵⁾¹²¹⁻¹³⁰⁾. Macht man sich die für weitreichende Kopplungen in organischen Molekülen entwickelten Vorstellungen und theoretischen Berechnungen zu eigen, so folgt daraus, daß Spin, Spin-Wechselwirkungen über mehr als drei Bindungen nur unter Zuhilfenahme des π -Mechanismus der Kopplung zu verstehen sind¹²⁰⁾. Der dominierende Fermi-Kontakt-Term ist nur bei Kopplungen bis zu drei Bindungen wirksam¹¹⁶⁻¹²²⁾. Fernkopplungen $^4\text{J}_{\text{PCCCH}}$ wurden eingehend von KENYON und WESTHEIMER³²⁾ an ungesättigten Phosphorsäureestern etwa der Art $[\text{O}_3\text{P-C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH-CH}_3]^{2-}$ untersucht. Sie sind von der gleichen Größenordnung wie in P-N-B-Systemen und lassen auch die Unterscheidung in cis- und trans-Lage der endständigen Methylgruppen zu (vergl. B.V.2.9.2.). Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die hier untersuchten Verbindungen in erster Näherung als ungesättigte Systeme behandelt werden können. Fernkopplungen sollten demnach auch in Bor-Stickstoff-Heterozyklen mit Phosphor als Ringglied auftreten, da in diesen wegen der Planarität des Bindungsgerüsts der π -Mechanismus der Kopplung stärker zum Tragen kommen sollte.

C. Beschreibung der Versuche

C. 1 NMR-Messungen

Die Protonenspektren wurden mit einem Varian-A-60-A Kernresonanzspektrometer mit temperaturvariablem Meßkopf aufgenommen. Der Standard für die angegebenen chemischen Verschiebungen $\delta^1\text{H}$ ist stets internes Tetramethylsilan.

Für die Aufnahme der ^{11}B -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren stand ein Varian-HA-100-Gerät zur Verfügung. Als externe Standards dienten für die $\delta^{11}\text{B}$ -Messungen $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, für $\delta^{14}\text{N}$ eine gesättigte Lösung von NaNO_3 in Wasser und für $\delta^{31}\text{P}$ 85 proz. H_3PO_4 .

IR-Spektren wurden als Nujol-Suspension, in KBr oder als Film mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 324 und die Massenspektren mit einem Varian CH 7- Massenspektrometer aufgenommen.

C.2. Analysen

Die C, H, N-Werte wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Bei kleinem B:C-Verhältnis oder langsamer Verbrennung der Verbindungen wurden z.T. auch mit Zuschlägen (WO_3 , V_2O_5) oder Variation von Temperatur und Verbrennungszeit oft zu niedrige C- und N-Werte gefunden.

Bor wurde nach Aufschluß mit H_2SO_4 und H_2O_2 durch Titration der mit Mannit komplexierten Borsäure bestimmt.

Mit einem Potentiometer nach Hillerkus (Hillerkus Titrigraph, Typ SBR 2c) erfaßte man argentometrisch die Halogenide Br und Cl.

Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen gemessen und unkorrigiert angegeben.

Lösungsmittel und Ausgangsverbindungen werden bei den Versuchsbeschreibungen für die jeweiligen Kapitel gesondert angegeben.

IR-spektroskopische Daten sind bei den einzelnen Versuchen aufgeführt, falls sie nicht unter B diskutiert wurden.

C.3.1 Beschreibung der Versuche zu B.I.

Die Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen, insbesondere der Alkylborhalogenide bzw. der Borolane erforderte das Arbeiten unter trockenem Stickstoff. Alle Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen dienten folgende, ohne weitere Reinigung eingesetzte Handelspräparate: NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, BBr_3 , BCl_3 , Isopren, LiAlH_4 und LiC_4H_9 in n-Hexan.

Nach Literaturvorschriften erhielt man: $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$,¹²⁴⁾ $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ ¹²⁵⁾, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ ¹²⁶⁾, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBr}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ entstanden bei der Reaktion von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ mit BBr_3 bzw. BCl_3 ¹²⁷⁾. 1,3-Dimethyl-2-chlor-1,3,2-diazaborolidin wurde durch Reaktion von $\text{HCH}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCH}_3$ mit BCl_3 in Gegenwart von

(C_2H_5)₃N dargestellt¹²⁸⁾. 3-Methyl-1-chlorborolan¹²⁹⁾ resultierte in Abwandlung der Lit.-vorschrift aus BCl_3 und 3-Methyl-1-äthylborolan mit einigen Tropfen $BH_3 \cdot THF$. Das alkylierte Borolan entstand bei der Umsetzung von Isopren mit $LiAlH_4$ und $C_2H_5BBr_2$ oder $C_2H_5BCl_2$.

1.2.3. 1-[N-(Trimethylsilyl)methylamino]-3-methylborolan 5

2 ml 1-Chlor-3-methylborolan 3 (1,9 g; 16,0 mmol) tropften langsam unter Rühren bei Raumtemperatur in 3,5 ml Heptamethyldisilazan (2,8 g; 16,0 mmol). Nach Abklingen der exothermen Reaktion konnten 1,4 g $(CH_3)_3SiCl$ (82 %) (δ^1H : -0,35 ppm; identisch mit einer authentischen Probe) vom Sdp. 59-61°C/760 Torr abdestilliert werden. Nach Abziehen des restlichen $(CH_3)_3SiCl$ im Vak. erhielt man bei der fraktionierten Destillation über eine 10 cm-Silbermantel-Vigreuxkolonne 2,5 g (85 %) 5 vom Sdp. 50-51°C/10⁻²Torr als wasserklare, viskose, sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit. Spuren von $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ Sdp.(145°C/760 Torr) konnten durch einmalige Redestillation abgetrennt werden. Die Verbindungen 4 und 6 wurden in gleicher Weise dargestellt:

Tab.1 Präparative und analytische Daten der (Silylamino)-Borane 4, 5, 6

Vers.	Substrat (ml;g;mmol)	R_2BCl (ml;g;mmol)	Bedin- gungen	Ausb.(g) (%)	Sdp. (°C/Torr)
1	$[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ (49,5;39,5;226)	$(C_2H_5)_2BCl$ (28,5;23,6;226)	25°C/80°C	38,0 (99)	57-58/10
2	$[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ (3,5,2,8;15,8)	 BCl (2,0;1,9;16,0)	25°C/80°C	2,5 (85)	50-51/10 ⁻²
3	$[(CH_3)_3Si]_2NH$ (3,3;2,5;15,8)	 BCl (1,9;1,8;15,8)	-30°C/25°C	1,47 (55)	47/10 ⁻²

Verbindung	Ber. C Gef.	H	B	N	Mol.- Masse ^{a)}
$(C_2H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$	56,15	13,04	6,32	8,18	171,17
<u>4</u>	55,87	12,97	6,14	8,08	167
 -B-NCH ₃ -Si(CH ₃) ₃	59,01	12,11	5,90	7,65	183,18
<u>5</u>	57,48	11,69	6,04	7,37	182
 -B-NH-Si(CH ₃) ₃	56,81	11,92	6,39	8,28	169,15
<u>6</u>	57,62	11,65	6,32	7,98	

a) kryoskop. in Benzol

4. 2-[N-(Trimethylsilyl)amino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaboro-
lidin 9

Eine Mischung von 15 ml $[(CH_3)_3Si]_2NH$ (11,6 g; 72,1 mmol) und 7,8 ml $[CH_2NCH_3]_2BCl$ 8 (9,0g; 68,1 mmol) wurde unter Rühren auf 110°C erhitzt, wobei sich ein flockiger Niederschlag bildete. Bei 105°C Innentemperatur setzte unter Auflösung des Niederschlages heftiges Sieden ein. Nach Absinken der Siedetemp. auf 60-65°C (Sdp. $(CH_3)_3SiCl$: 59°C) wurde noch 2 h gekocht, bei vermindertem Druck $(CH_3)_3SiCl$ verjagt und 7,5 ml (50 %) Hexamethyldisilazan beim Sdp. 45°C/25 Torr abdestilliert. Bei der fraktionierten Destillation im Hochvak. konnten über eine 30cm-Silbermantel-Vigreuxkolonne 2,45 g (19,5%) 9 vom Sdp. 31°C/10⁻²Torr und 4,4 g (62 %) einer in der Vorlage kristallisierenden Flüssigkeit vom Sdp. 59-60°C/10⁻² Torr isoliert werden. Sie erwies sich als 10.

$C_7H_{20}BN_3Si$ (185,15)

Ber. C 45,35 H 10,88 B 5,84 N 22,70

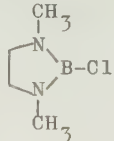
Gef. C 45,70 H 11,21 B 5,71 N 23,19

Mol.-Masse 189 (kryoskop. in Benzol)

5.6.7. 1-[N,N-Bis(trimethylsilyl)amino]-3-methylborolan 12b

16,1 g $[(CH_3)_3Si]_2NH$ (20,8 ml; 100 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 60,6 ml (100 mmol) einer 1,65 Li-nC₄H₉-Lösung in n-Hexan metalliert. Nach 12 h Erhitzen zum Sieden wurde auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit 16,6 g 3 (94 mmol) versetzt. Dabei bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur und Abfiltrieren vom Niederschlag wurde das Filtrat bei 10 Torr vom Hexan befreit und der Destillation im Hochvak. unterworfen. 18,0 g (80 %) 12b vom Sdp. 106-109°C/10⁻¹Torr wurden als leicht bewegliche, schwach hydrolyseempfindliche Flüssigkeit isoliert. Unter 10-20 proz. Verlust läßt sich 12b auch ohne Isolierung des gebildeten LiCl aus der Suspension herausdestillieren. Die Verbindungen 11 und 12b wurden analog dargestellt.

Tab. 2 Zusammenfassung der nach dieser Vorschrift dargestellten (Silylamino)borane 11, 12a, 12b

Vers.	Silazan (ml;g;mmol)	R ₂ BX (ml;g;mmol)	Bedin- gungen	Ausb.(g) (%)	Sdp. (°C/Torr)
5	$[(CH_3)_3Si]_2NH$ (20;15,5;96,2)	$(CH_3)_2BBr$ (9,3;11,6;96,2)	80°C/0°C 12 Std.	14,1 (73)	30-32/2,5
6	$[(CH_3)_3Si]_2NH$ (20,8;16,1;100)	 BCl (16,6;94)	80°C/0°C 13 Std.	18,1 (80)	106-9/0,1
7	$(CH_3)_3Si-NH-CH_3$ (33,2;24,9;242)	 B-Cl (27,2;32,0;242)	40°C/20°C 1,5 Std.	34,6 (72)	35-37/10 ⁻²

C.3.2 Beschreibung der Versuche zu B.II.2

Die Disilazane $[(CH_3)_3Si]_2NH$ und $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ resultierten bei der Aminolyse von Trimethylchlorsilan¹²³⁾¹²⁶⁾ $(CH_3)_2BBr$ und $(C_6H_5)_2BBr$ wurden durch Umsetzung von Bortribromid mit Tetramethylzinn bzw. Tetraphenylzinn¹²⁴⁾¹³⁸⁾ erhalten. Die Darstellung der Silylaminoborane $(C_6H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ und $(CH_3)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ erfolgte durch partielle Silazanspaltung der entsprechenden Disilazane³⁶⁾²⁴⁾ mit Diphenyl- bzw. Dimethylbortribromid. Bortribromid, Trimethylchlorsilan, Ammoniak und Methylamin standen als handelsübliche Präparate zur Verfügung.

1. $[N-(Trimethylsilyl)amino]diphenylboran$, 4a

Zu 29,2 ml $[(CH_3)_3Si]_2NH$ (22,7 g; 141 mmol), gelöst in 100 ml Pentan, tropfte unter Rühren bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 34,5 g $(C_6H_5)_2BBr$ (141 mmol) in 40 ml Pentan, wobei sich die Lösung erwärmte. Nach fünfstdg. Rühren und anschließendem Verjagen alles Flüchtigen im Vak. destillierten über eine 20 cm-Vigreux-Silbermantelkolonne i. Hochvak. 1,5 g $(C_6H_5)_2BBr$, Sdp. $102-106^\circ C/10^{-2}$ Torr und bei Sdp. $112-115^\circ C/10^{-2}$ Torr 26,2g (82,5%) als viskose, schwach gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

$C_{15}H_{20}BNSi$ (252,9)

Ber. C 71,23 H 7,92 B 4,27 N 5,55

Gef. C 68,25* H 7,65 B 3,97 N 4,93

Mol.-Masse 247 (kryoskop. in Benzol)

*) s.C.2, S. 184

2. Bis(diphenylboryl)amin 2a

a) Zu 9,90 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (12,8 ml, 61,3 mmol) in 50 ml Pentan fügte man unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise 30,0 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (123 mmol). Unter leichtem Erwärmen bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel und das bei der Reaktion gebildete $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ im Vak. verjagt. Den i. Hochvak. getrockneten, pulvrigen, weißen Rückstand kristallisierte man aus 3-4 ml CH_2Cl_2 . Es fielen 2,5 g (11,8 %) farbloser Kristalle von 2a an, die bei 116,5-120°C unter Zersetzung schmolzen. Die Mutterlauge erbrachte weitere 9,3 g (44,0 %) eines Pulvers vom Fp. 104-117°C, das analytisch und spektroskopisch dem Produkt 2a entsprach.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}$ (344,6)

Ber. C 83,46 H 6,10 B 6,26 N 4,06

Gef. C 79,08* H 6,52 B 5,95 N 3,82

Mol.-Masse 365 (kryoskop. in Benzol)

b) Aus einer CH_2Cl_2 -Lösung, die 12,5 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ 4a (49,4 mmol) enthielt, fielen während viermonatigem Stehen bei Raumtemp. 3,3 g (9,6 mmol, 40 %) eines farblosen, feinkörnigen Niederschlages aus, der abfiltriert, mit 3 ml CH_2Cl_2 gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurde. Die ^1H - und ^{11}B -chemische Verschiebung dieses Produkts in CH_2Cl_2 ($\delta^1\text{H}$: -5,5 ppm und -7,4 ppm, vergl. Tab. 1) und der Fp. 110-115°C entsprach den in Versuch (2a) für 2a ermittelten Werten.

Die destillative Aufarbeitung des Filtrats ergab 1,5 g ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziertes $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (37,5 %), das i. Hochvak. bei Raumtemp. flüchtig war und in einer auf -78°C gekühlten Falle auskondensierte. Bei Sdp. 103-105°C/5·10⁻³ Torr destillierten 7,1 g (57 %) einer Flüssigkeit, deren ^1H -NMR-Spektrum mit dem einer authentischen Probe von 4a übereinstimmte.

*) s. C. 2. S.184

c) 4,5 g $(C_6H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$, 4a, (18 mmol) wurden in 25 ml CH_2Cl_2 eine Woche unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf $0^\circ C$ und Stehen über Nacht wurden 0,6 g (19 %) eines Festproduktes isoliert, daß nach Waschen mit 2 ml kaltem CH_2Cl_2 und Trocknen i. Hochvak. als 2a identifiziert (Fp. $105-109^\circ C$) wurde.

In einem 1H -NMR-Spektrum der Lösung wurden die Signale für Hexamethyldisilazan ($[(CH_3)_3Si]_2NH$) und 4a im Flächenverhältnis 2,0:4,3 vorgefunden.

d) 4,5 g $(C_6H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$, 4a, (18 mmol) wurden in 25 ml Diäthyläther eine Woche unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Lösung auf $0^\circ C$ und Einengen auf die Hälfte trübte sich die Lösung nur leicht. Beim vollständigen Entfernen des Lösungsmittels blieb trübes, flüssiges 4a zurück. Erst nach 14-täg. Kochen in $O(C_2H_5)_2$ ergab die Aufarbeitung nach c) 0,75 g mit etwas 4a verunreinigtes 2a (24 %).

3. Bis(diphenylboryl)methylamin 2b

a) 6,7 g $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ (8,4 ml; 38 mmol) gelöst in 50 ml Pentan wurden unter Rühren bei $10^\circ C$ tropfenweise mit 18,7 g $(C_6H_5)_2BBr$ (76,4 mmol) versetzt. Nach 2 täg. Rühren bei Raumtemp. fiel während des Einengens der Lösung im Vak. ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet wurde. Man erhielt 7,4 g (54 %) Rohprodukt, das, aus CH_2Cl_2 umkristallisiert, 1,8 g (13 %) eines feinkristallinen 2b vom Fp. $139-146^\circ C$ (Zers.) lieferte. Aus der Mutterlauge wurden 4,3 g nicht ganz reines 2b (Fp. $131-98$) erhalten. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum konnte in diesem Produkt jedoch eine ca. 10 proz. Verunreinigung mit $(C_6H_5)_2BBr$ ($\delta^{11}B$: $-68,5$ ppm, Lit.: $-66,5$ ppm¹³⁰) nachgewiesen werden.

$C_{25}H_{23}B_2N$ (359,1)

Ber. C 83,62 H 6,46 B 6,02 N 3,90

Gef. C 80,44 H 6,00 B 5,49 N 3,66

b) 6,73 g $(C_6H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (25,0 mmol) wurden in 25 ml CH_2Cl_2 bei $0^\circ C$ unter Rühren tropfenweise mit 6,12 g $(C_6H_5)_2BBr$ (25,0 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 6 stdg. Rühren bei $0^\circ C$ war die Umsetzung laut 1H -NMR-spektroskopischer Kontrolle einer Probe der Reaktionslösung zu 30 % erfolgt *). Erst nach 12 stdg. Kochen unter Rückfluß konnten insgesamt 7,8 g (87 %) 2b isoliert werden, davon 2 g nach langsamem Abkühlen der Lösung auf Raumtemp. in großen, quadratischen Kristallen, aus der Mutterlauge weitere 4 g nach Abkühlen auf $0^\circ C$ sowie 1,8 g nach Einengen der Lösung auf $1/3$ des ursprünglichen Volumens.

$C_{25}H_{23}B_2N$ (359,1)

Ber. C 83,62 H 6,46 B 6,02 N 3,90

Gef. C 83,34 H 6,39 B 5,74 N 3,62

Mol.-Masse 348 (kryoskop. in Benzol)

Eine Probe von reinem 2b begann sich erst nach 3 tåg. Aufbewahren in Wasser in Tetraphenyldiboroxid zu verwandeln ($\delta^{11}B$: -42,8 ppm). Die Reaktion wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt.

4. Reaktion von $(C_6H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ mit $(CH_3)_2BBr$ (Molverhältnis 1:1)

a) Zu 4,53 g frisch destilliertem $(C_6H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ 4a (17,9 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 tropften unter Rühren bei $-60^\circ C$ 1,55 ml $(CH_3)_2BBr$ (1,94 g; 16,1 mmol). Bei Entnahme einer Probe fiel aus der klaren Flüssigkeit augenblicklich ein farbloser Niederschlag aus, der bei $0^\circ C$ abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurde (Ausb.: 2,7 g 2a). Gemäß Fp. ($116-122^\circ C$) und spektroskopischer Daten [$\delta^{11}B$: -47,1 ppm (CH_2Cl_2); δ^1H : -7,35 ppm, Multiplett in (CH_2Cl_2)] handelte es sich um 2a.

*)

Der Verlauf der Si-N-Spaltung läßt sich elegant mit der 1H -Kernresonanz verfolgen. Ein Vergleich der relativen Intensitäten und Flächen der $SiCH_3$ -Protonen des entstandenen $(CH_3)_3SiX$ mit denen des Silazans, die gut von einander zu unterscheiden sind, erlaubt eine quantitative Umsatzkontrolle.

$C_{24}H_{21}B_2N$ (3451)

Ber. C 83,52 H 6,13 N 4,06

Gef. C 81,03 H 5,74 N 4,21

Vom Filtrat wurden bei 0°C i. Hochvak. 3,6 g eines Gemisches aus $[(CH_3)_2B]_2NH$ 7a, ($\delta^{11}B$: -56,3 ppm, Lit.⁴¹): -56,1 ppm; δ^1H : -0,51 ppm, Lit.⁴¹): -0,52 ppm, CH_2Cl_2) und $(CH_3)_3SiBr$ (δ^1H : -0,57 ppm (CH_2Cl_2), identisch mit einer authentischen Probe) abkondensiert. Die nahe beieinander liegenden Siedepunkte des Diborylamins (Sdp. 71-72°C/760 Torr) und des Bromsilans (Sdp. 78-79°C/760 Torr) erlaubten keine destillative Trennung des Gemisches.

b) Die Wiederholung des Versuches mit 1,95 g 4a (7,7 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 und 0,74 ml $(CH_3)_2BBr$ (0,93 g; 7,7 mmol) in 3ml CH_2Cl_2 bei -30°C führte bereits beim Zutropfen zur Bildung eines Niederschlages, der wie oben aufgearbeitet und als 2a identifiziert wurde. Eine Probe der bei 0°C i. Hochvak. abkondensierten Reaktionsprodukte zeigte neben dem Diborylamin 7a im ^{11}B -NMR-Spektrum ca. 10 % $(CH_3)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ ($\delta^{11}B$: -53,7 ppm, Lit.²⁴): -51,6 ppm) und ca. 20 % $[CH_3BNH]_3$ ($\delta^{11}B$: -36,0 ppm, Lit.⁴¹): -34,5 ppm) an.

5. Reaktion von $(CH_3)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ mit $(C_6H_5)_2BBr$ (Molverhältnis 1/1)

Unter schlagartiger Bildung eines Niederschlages reagierte eine Lösung *) von 2,63 g $(CH_3)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ (13,7 mmol) in 3,1 g $(CH_3)_3SiBr$ bei 20°C unter Rühren mit 3,35 g $(C_6H_5)_2BBr$ (13,7 mmol). Bei 0°C wurde nach beendetem Zutropfen von $(C_6H_5)_2BBr$ alles Flüchtige i. Hochvak. abkondensiert und der feste Rückstand getrocknet. Eine Probe der flüchtigen Reaktionsprodukte zeigte im 1H -NMR-Spektrum Signale für $(CH_3)_3SiBr$ und das Diborylamin 7a, während im ^{11}B -NMR-Spektrum ausschließlich 7a ($\delta^{11}B$: -56,8 ppm) identifiziert wurde. Die 1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopischen Daten des getrockneten Rückstands stimmten mit den für 2a erwarteten überein.

*) siehe Fußnote S. 195

*) Diese Lösung erhielt man durch tropfenweise Zugabe von 3,62 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (31 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 zu 5 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (31 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 bei 0°C . Nach vierstdg. Kochen unter Rückfluß, wobei sich ein geringer Niederschlag langsam auflöste, wurde über eine 50 cm-Drehbandkolonne abdestilliert. Nach CH_2Cl_2 gingen bei Sdp. $55-60^\circ\text{C}/720$ Torr 5,7 g des Gemischtes, laut ^1H - und ^{11}B -Resonanz bestehend aus 13,7 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_2$ und 20,5 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$, über.

6. N-Diphenylboryl-N-(dimethylboryl)methylamin 3b

4,89 g (15,82 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$, 4b, in 25 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei -60°C tropfenweise mit einer ebenso tief gekühlten Lösung von 1,76 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (2,20 g; 15,8 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt und 8 h bei -60°C gerührt. Ein von der Reaktionslösung bei -30°C aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte kein Signal für $(\text{CH}_3)_2\text{-BBr}$, jedoch zwei neue Signale bei -58,5 (kleine Halbhöhenbreite) ppm und bei -56,5 ppm (sehr große Halbhöhenbreite), die beim Auftauen der Probe auf $+20^\circ\text{C}$ im NMR-Experiment während drei h keine Veränderungen erkennen ließen. Die flüchtigen Reaktionsprodukte und das Lösungsmittel wurden nach Auftauen der Lösung auf 0°C i. Hochvak. abkondensiert und der gelbliche, ölige Rückstand bei -20°C aufbewahrt. Nach drei Wochen konnten 3,65 g (98,5 %) einer nicht vollständig durchkristallisierten Substanz isoliert werden. Im Kondensat ließ sich ^1H -NMR-spektroskopisch nur $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ nachweisen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum ergab kein Signal. Eine Probe des kristallinen Produkts (3b) wurde mit eisgekühltem CH_2Cl_2 gewaschen und analysiert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}$ (234,6)

Ber. C 76,77 H 8,11 B 9,22 N 5,97

Gef. C 70,58 H 7,49 B 8,84 N 5,25

Mol.-Masse: 230 (kryoskop. in Benzol)

7. Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ mit BBr_3

0,245 g (1,03 mmol), $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$, 3b, gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei 0°C tropfenweise mit 0,10 ml BBr_3 (0,26 g; 1,03 mmol) aus einer 1 ml-Kolbenpipette versetzt. Die leichte Trübung der Reaktionslösung

verschwand gegen Ende der Umsetzung. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde eine Probe des Gemisches ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Daten sind nachstehend aufgeführt.

$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}/\text{ppm}$	$\delta^{11}\text{B}^{\text{b}}/\text{ppm}$	Zuordnung	$\delta^{11}\text{B}(\text{Lit.})$	Bemerkungen
-29,0	-57,3	$\text{Br}_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$		unt. $\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ verm. Signal für $(\text{CH}_3\text{NBC}_6\text{H}_5)_3$ bzw. $(\text{CH}_3\text{NBBr})_3$
-32,5	-62,8	$\text{Br}_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$		unt. $\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ verm. Signal für $(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3$ bzw. $(\text{CH}_3\text{NBBr})_3$
-41,0		BBr_3	-39,4 ¹³⁰⁾	schwache Schulter
-65,5		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$	-66,7 ¹³⁰⁾	breites Signal
-71,1		$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCH}_3$?)	-71,5 ¹⁵³⁾	breites Signal
-79,4		$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$	-78,8 ¹³⁰⁾	hohes, scharfes Signal

Nach ca. 20 min. Erhitzen auf 100°C ergab sich im ^{11}B -NMR-Spektrum für Lage und Intensität der Signale keine signifikante Veränderung in der Probe.

8 Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$

Im NMR-Rohr wurden ca. 0,50 ml $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (0,45 g; 1,8 mmol) bei -30°C mit ca. 0,2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (0,2 g; 1,8 mmol) gemischt und geschüttelt. Teilweise löste sich dabei das $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ nicht. Die ^{11}B -NMR-Spektren der Lösung bei 0°C/25°C nach zweistdg. Erwärmen auf 50°C und nach vier Tagen Stehen bei Raumtemp. zeigten unverändert die Signale für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ ($\delta^{11}\text{B}$: -65,9 ppm; Lit.: -66,7 ppm¹³⁰⁾) und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ($\delta^{11}\text{B}$: -79,0 ppm; Lit.: -78,8 ppm¹³⁰⁾).

9 Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (Molverhältnis 1:1)

In 4 ml CH_2Cl_2 wurden 0,71 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ (1,8 mmol) aufgelöst und bei -50°C unter Rühren tropfenweise mit 1,78 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (0,22 g; 1,84 mmol) versetzt. Eine Probe der Reaktionslösung wurde nach langsamem Auftauen bei 0°C ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B/ppm}$	Zuordnung	$\delta^{11}\text{B(Lit.)}$	Bemerkungen
-37,8	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$	-37,6 ⁵²⁾	schwache Schulter breites Signal
-55,0	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$	-55,7	vergl. Vers. 3); als Schulter unt. Sig- nal für "asym." Di- borylamin
-59,3/-57,5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-B(CH}_3)_2$	-58,5/-56,4	Hauptsignal, breit vergl. Vers. 6)
-65,8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$	-66,7 ¹³⁰⁾	breites Signal, fast so intensiv wie Hauptsignal
-71,8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCH}_3$	-71,5 ¹⁵³⁾	vergl. 7), geringe Intensität
-78,2	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$	-78,8 ¹³⁰⁾	rel. scharfes Signal, halbe Intensität des Hauptsignals
-87,0	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	-86,7 ⁵²⁾	

^{11}B -NMR-spektroskopisch konnte unter den bei 0°C i. Hochvak. flüchtigen Reaktionsprodukten außer $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ am Rande der Nachweisbarkeitsgrenze nur $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ nachgewiesen werden.

10 Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ mit einem $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ -Überschuß
(Molverhältnis ca. 1:4)

Eine Spatelspitze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ wurde bei Raumtemperatur im NMR-Rohr mit 0,2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ versetzt und geschüttelt. Ein anschließend aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte folgende Signale:

$\delta^{11}\text{B}/\text{ppm}$	Zuordnung	$\delta^{11}\text{B}/(\text{Lit.})$	Bemerkungen
-36,2	$(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ od. $(\text{PhBNCH}_3)_3$	-35,8 ¹⁶⁾ -37,5 ⁵²⁾	nicht eindeutig breites Signal
-49,7	$[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{O}$?	-51,5 ⁵²⁾	?
-59,5	$[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$, <u>3b</u>	-58,5 ²⁰⁾	breiter Signal- berg
-62,0	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BBr}_2$ od. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$	-57,9 ¹³⁰⁾ -60,0 ¹³⁰⁾	keine eindeutige Zuordnung möglich
-66,0	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$	-66,7 ¹³⁰⁾	breites Signal
-71,8	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCH}_3$?	-71,5 ¹⁵³⁾	vergl. Vers. 7)
-79,0	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$	-78,8 ⁴¹⁾	höchstes Signal, verm. auch and.Sig- nale darunter
-86,6	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	-86,7 ⁵²⁾	zweithöchstes Sig- nal

Nach 10 min. Erhitzen dieser Probe auf ca. 60°C waren nurmehr die Signale bei $\delta^{11}\text{B}$: -36,5, -66,0 und -71,5 ppm zu beobachten. Für $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ waren keine Signale identifizierbar.

11. Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (Molverhältnis 1:1)

Im NMR-Rohr wurde eine Spatelspitze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ mit 5 Tropfen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ gemischt, mit 0,2 ml CH_2Cl_2 überschichtet und bis zur vollständigen Lösung des Diborylamins geschüttelt. Ein sofort aufgenommenes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte nur die Resonanzsignale der beiden Ausgangsverbindungen ($\delta^{11}\text{B}$: -65,1 ppm für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ und -55,5 ppm für das Diborylamin 2b). Ein nach 8 Tagen aufgenommenes zweites Spektrum der Probe ergab weder eine Intensitäts- noch Lageveränderung der Signale.

12. Reaktion von $[(C_6H_5)_2B]_2NH$ mit $(CH_3)_2BBr$ (Molverhältnis 1:1)

0,19 g $(CH_3)_2BBr$ (0,15 ml; 1,5 mmol) tropften bei $0^\circ C$ unter Rühren in eine Lösung von 0,54 g $[(C_6H_5)_2B]_2NH$ (1,5 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nur zögernd bildete sich ein Niederschlag, der bei $0^\circ C$ i. Hochvak. von den flüchtigen Bestandteilen befreit wurde. Eine ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersuchte Probe des Rückstandes in CH_2Cl_2 enthielt neben $(C_6H_5)_2BBr$ ($\delta^{11}B$ -65,0 ppm) nur das Ausgangsprodukt 2a ($\delta^{11}B$: -49,0 ppm). Eine Probe des Kondensats zeigte folgende Signalverteilung:

$\delta^{11}B/ppm$

-35,5	$(CH_3BNH)_3$	-34,5 ⁵²⁾	scharfes Signal, Hauptsignal
-56,0	$(CH_3)_2B-NH-B(CH_3)_2$	-56,1 ²⁰⁾	scharfes Signal, etwa gleiche Intensität wie Hauptsignal
-68,0 bis	$(C_6H_5)_2BBr$ od.	-66,7 ¹³⁰⁾	geringe Intensität,
-72,0	$(C_6H_5)_2BCH_3$?	-71,5 ¹⁵³⁾	breites Signal
-87,0	$(CH_3)_3B$	-86,7 ¹³⁰⁾	nur als Schulter neben Seitenband von $(CH_3BNH)_3$ zu erkennen.

Eine bei $0^\circ C$ der Reaktionslösung entnommene Probe wurde ebenfalls ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{11}\text{B/ppm}$	Zuordnung	$\delta^{11}\text{B(Lit.)}$	Bemerkungen
-36,1	$(\text{CH}_3\text{BNH})_3$	-34,5	deutlich, aber geringe Intensität
-48,6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NH-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-	s.Tab.1, breites Signal
-57,0	$(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-B}(\text{CH}_3)_2$	-56,1	rel.scharf.Signal, höchste Intensität
-65,0	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$	-66,7	breites Signal
-77,3	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ od. $(\text{CH}_3)_2\text{BC}_6\text{H}_5?$	-78,8	breites Signal, schlecht zu differenzieren
-86,7	$(\text{CH}_3)_3\text{B}$	-86,7	geringe Intensität deutlich

Nach ca. 20 min. Erhitzen dieser Probe auf 70°C fanden sich nur mehr folgende ^{11}B -NMR-Signale entdeckt.

$\delta^{11}\text{B/ppm}$	Zuordnung	$\delta^{11}\text{B(Lit.)}$	Bemerkungen
-35,2	$(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ od. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNH})_3$	-34,5	scharfes Signal über breitem, höchste Intensität
-65,2	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$	-66,7	breites Signal, teilw. verdeckt durch die folgenden Signale
-70,5	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCH}_3$?		vergl. 7), zweithöchstes Signal, da Ph_2BBr darunter
-77,8	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ od. $(\text{CH}_3)_2\text{BC}_6\text{H}_5$		vergl. 7), etwas geringere Intensität

13. Reaktion von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NH}$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (Molverhältnis 1:1)

Analog Versuch 11 wurden $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NH}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ miteinander gemischt und ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Versuchsergebnisse entsprachen denen des Versuchs 11, d.h. es wurden nur die Signale für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ ($\delta^{11}\text{B}$: -66,8 ppm) und das Diborylamin 2a ($\delta^{11}\text{B}$: -48,5 ppm) beobachtet.

C. 3. 2 Beschreibung der Versuche zu B. II. 3

1. N,N-Bis(3-methylborolan-1-yl)amin 12

Bei -78°C versetzte man eine Lösung von 2,8 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (2,1 g; 13,3 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 unter Rühren tropfenweise mit 2,8 ml 1-Chlor-3-methylborolan (26,7 mmol); 3,1 g) in 20 ml CH_2Cl_2 . Die quantitative Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde nach Auftauen auf 0°C ^1H -NMR-spektroskopisch gesichert. Nach Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wurde alles Flüchtige im Vak. verjagt. Bei $43-45^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr (Ölbad $90-100^{\circ}\text{C}$!) destillierten 1,8 g (78,5 %) 12 als farblose, sehr viskose Flüssigkeit, die langsam kristallisierte.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}$ (176,91)

Ber. C 67,90 H 11,97 B 12,22 N 7,92

Gef. C 65,48* H 11,32 B 12,05 N ,72

Mol.-Masse 177 (massenspektrom.)

12 wurde ohne Lösungsmittel 8 Std. auf $140-150^{\circ}\text{C}$ im NMR-Rohr erhitzt. ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch konnte keine Veränderung der Verbindung festgestellt werden.

2. N,N-[Bis(3-methylborolan-1-yl)](trimethylsilyl)amin 13

4 ml 1-[N,N-Bis(trimethylsilyl)amino]-3-methylborolan 15 (3,4 g; 14,4 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 1,5 ml 1-Chlor-3-methylborolan 11 (1,65 g; 14,4 mmol) versetzt. Die Lösung trübte sich leicht unter Erwärmen. Erst nach 4 tgg. Erhitzen zum Sieden (110°C Innentemp.) war $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ quantitativ abgespalten (^1H -NMR-spektroskopisch). Dieses wurde portionsweise über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert (Ölbad 100°C max.): Ausbeute 1,3 g (78 %). Nach Verjagen des restlichen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ im Hochvak. destillierten (ohne Kolonne) 2,5 g (70 %) 13 vom Sdp. $115-120^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr als hochviskose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die glasartig erstarrte.

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{NSi}$ (249,0)

Ber. C 62,68 H 11,74 B 8,69 N 5,62

Gef. C 59,87 H 11,29 B 8,34 N 5,23

Mol.-Masse 249 (massenspektrom. B^{11})

3. 1-[N-(Trimethylsilyl)-N-(dinethylboryl)amino]-3-methylborolan 14

4 ml 15 (3,42; 14,4 mmol) wurde bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1,4 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,75 g; 14,5 mmol) versetzt. Dabei trübte sich das Gemisch in exothermer Reaktion. Nach 4 Std. bei 25°C und 5 Std. bei 80°C (Trockeneiskühler!) verjagte man alles Flüchtige im Vak. Im Hochvak. destillierten 1,9 g (63 %) 14 vom Sdp. 78-84°C/10⁻² Torr als viskose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit ab.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{NSi}$ (209,01)

Ber. C 57,67 H 12,12 B 10,35 N 6,70

Gef. C 55,36* H 11,76 B 9,87 N 6,43

Ca. 1 ml (ca. 25 %) einer gelb-braun gefärbten Flüssigkeit blieb zurück. Sie erwies sich nach ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektrum als etwas verunreinigtes Ausgangsprodukt ($\delta^1\text{H}$: -0,24 ppm, -0,90 - -1,9 ppm M, $\delta^{11}\text{B}$: -60,8 ppm; Originaldaten s.Tab. 1, B.I.2).

4. N,N-[Bis(dimethylboryl)](trimethylsilyl)amin 17

Zu 5 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N-B}(\text{CH}_3)_2$ 16 (4,0 g; 19,8 mmol) tropften bei -78°C unter Rühren langsam 1,9 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (2,4 g; 19,8 mmol). Die getrübbte, braune Lösung wurde auf 0°C erwärmt und 1 Std. gerührt. Nach Abziehen alles bei 0°C Flüchtigen im Vak. wurde über eine 10 cm-Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Bei Sdp. 28°C/5 Torr destillierten 1,1 g (33 %) 17 und bei 30-33°C/2 Torr 3,0 ml (60 %) einer Flüssigkeit, die ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch vor allem aus 16 und Spuren von 17 bestand. Analyse von Fraktion 1:

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{NSi}$ (168,96)

Ber. C 49,76 H 12,53 B 12,80 N 8,29

Gef. C 45,75* H 11,68* B 12,14 N 7,98

Mol.-Masse 154 (M-15) (massenspektrom.)

*) Die Selbstentzündlichkeit der Verbindung im Kontakt mit Luft bereitete Schwierigkeiten beim Abschmelzen der Wägeampullen

5. N,N-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)amin 18

Eine Mischung von 9,7 ml $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}$ (12,0 g; 90,7 mmol) und 9,5 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (7,3 g; 45,4 mmol) wurden auf 110°C erhitzt, wobei sich ein flockiger Niederschlag bildete. Kurz danach begann die Lösung heftig zu sieden und die Innentemp. fiel auf ca. $60\text{--}65^\circ\text{C}$ (Dampfraum). Nach einer Std. konnten 9,3 g (94 %) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ abdestilliert werden. Die Hochvak.-destillation lieferte 9,1 g (92 %) einer farblosen viskosen Flüssigkeit vom Sdp. $56^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, die beim Abkühlen auf 0°C blättchenförmig kristallisierte, Fp. 36°C .

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_5$ (208,91)

Ber. C 45,99 H 10,13 B 10,35 N 33,52

Gef. C 43,80 H 9,68 B 9,74 N 33,02

Mol.-Masse 203 (Kryoskop. in Benzol)

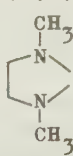
Eine Probe der Substanz wurde im NMR-Rohr auf $150/170/190^\circ\text{C}$ jeweils 5/6/3 Std. erhitzt. NMR-spektroskopisch konnte keine Veränderung festgestellt werden.

6. 2-[N-(Dimethylboryl)-methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 20a

7,0 ml $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ 19 (7,6 g; 38,2 mmol) in 10 ml Benzol wurden bei -10°C unter Rühren mit 3,7 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (4,6 g; 38,2 mmol) versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur betrug laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsatz bereits 55 %. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 Std. auf 50°C erhitzt und danach bei $25^\circ\text{C}/10$ Torr alles Flüchtige abkondensiert. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation im Hochvak. erhielt man 5,3 g (83 %) einer wasserklaren, sehr hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit vom Sdp. $29\text{--}31^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Als zweite Fraktion folgten 0,5 g nicht umgesetztes 19, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert wurde (Sdp. $39\text{--}40^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr).

Die Verbindungen 20b und 20c wurden analog dargestellt.

Tab. 3 Zusammenfassung der präparativen und analytischen Daten der Diazaborolidinylaminoborane 20a, 20b und 20c

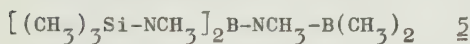
Vers.	Substrat (ml;g;mmol)	R ₂ BX (ml;g;mmol)	Bedin- gungen	Ausb.(%)	Sdp. (°C/Torr)
6.	<u>19</u> (7,0;7,6;38,2)	(CH ₃) ₂ BBr (3,7;4,6;38,2)	-10°C/50°C Benzol	5,3 (83)	29-31/10 ⁻²
7.	<u>19</u> (3,0;2,7;16,5)	 B-Cl (1,4;1,9;13,8)	25°C/50°C Benzol	2,3 (63)	73-75°(Fp.)
8.	<u>19</u> (5,0;5,4;27,3)	 B-Cl (3,0;3,6;27,3)	25°C/120°C (o.Lsgm.) (o.Lsgm.)	5,2 (86) (86)	43-44°/10 ⁻² 35°(Fp.) 35°(Fp.)

Verbindung	Ber. Gef.	C	H	B	N	Mol.- Masse
$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ <u>20a</u>	50,39 49,92	11,48 11,43	12,96 12,64	25,18 25,69	166,87 167	
$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{SCH}_2^-)_2$ <u>20b</u>	36,72 35,31	7,48 7,31	9,44 9,36	18,35 17,85	228,98	
$[(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ <u>20c</u>	48,49 48,08	10,40 10,23	9,70 9,37	31,41 31,34	222,94 223	

C. 3. 3 Beschreibung der Versuche zu B. III. 3

Bis[N-(trimethylsilyl)methylamino]methylboran 1 entstand aus $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{Li}$ und CH_3BBr_2 ²⁴⁾, 1,3-Bis-(trimethylsilyl)-2-methyl-1,3,2-diazaborolidin 9 entsprechend aus $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{Li})-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{Li})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und CH_3BBr_2 ¹⁶⁾. Tris[N-(trimethylsilyl)-

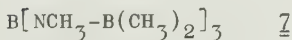
Tab. 3 Infrarotspektroskopische Daten der Dimethylboryl-methylaminoborane 15, 16 und 17^{a)}



2952 st, 2895 st, 2820 m, 1465 st,br, 1436 st, 1350 sst,br, 1308 sst,br, 1247 sst, 1186 w, 1144 st, 1034 st, 1018 m,sh, 936 m, 848 st,sh, 837 sst, 760 m,sh, 752 m, 680 m, 626 w, 615 w, 357 w.



2952 st, 2920 st, 2896 st, 2827 w, 1470 st, 1436 st, 1364 st,sh, 1344 sst,br, 1305 st, 1262 m, 1252 st, 1194 w, 1143 m, 1106 st, 1081 st, 1037 m, 1013 w, 932 w, 855 st, 838 st, 765 w,sh, 755 w, 683 w, 625 w, 474 w, 372 w.



2985 st,sh, 2956 st, 2920 st, 2900 st, 2826 w, 1469 st, 1367 st,sh, 1338 sst,br, 1316 sst,br, 1278 m,sh, 1253 w,1196 w, 1135 w,sh, 1103 sst, 1085 sst, 1034 w, 927 w, 847 w, 760 w, 662 w, 629 w, 612 w.

a) die Spektren wurden als Film auf einem Gitterspektrometer Modell 21 von Perkin Elmer aufgenommen.

methylamino]boran 13 resultierte aus BBr_3 und Heptamethyldisilazan³⁶⁾. $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und CH_3BBr_2 erhielt man aus dem nach W. Sundermeyer et al. gewonnenen Tetramethylzinn¹³¹⁾ und BBr_3 .¹²⁴⁾

1. [N-(Dimethylboryl)methylamino][N'-(trimethylsilyl)methylamino]methylboran 5

Zu einer Lösung von 7,1 g $\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 4 (30,7 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 tropften in 45 min. unter heftigem Rühren bei -78°C 3,7 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (3 ml, 30,7 mmol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. und Rühren über Nacht war die Umsetzung laut ^1H -NMR-Spektrum vollständig. Alles Flüchtige wurde darauf bei 50 Torr und Raumtemp. verjagt und i. Hochvak. über eine 10 cm -Vigreux-Kolonne 4,0 g (66%) 5 als farblose, bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. $23\text{-}24^\circ\text{C}/10^{-1}\text{Torr}$ destilliert. (Olbad $40\text{-}50^\circ\text{C}$) Der sublimierbare Rückstand (1,5 g, 25 %) wurde ^1H -NMR-spektroskopisch als $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ ($\delta^1\text{H}$: $-0,47$ und $-2,82$ ppm in CH_2Cl_2 ; Lit. 52) $-0,48$ und $-2,85$ ppm in CH_2Cl_2 ; $\delta^{11}\text{B}$: $-36,0$ ppm, Lit. 52) $-35,8$ ppm) identifiziert.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2\text{Si}$ (198,00)

Ber. C 48,60 H 12,22 B 10,93 N 14,14

Gef. C 48,64 H 11,89 B 10,64 N 13,82

Mol.-Masse 198 (massenspektrometr., ^{11}B)

2. Bis[N-(dimethylboryl)methylamino]methylboran 7

8,2 g $\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 4 (35,5 mmol), gelöst in 25 ml CH_2Cl_2 , wurden wie vorstehend mit 6,8 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (8,6 g; 71 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ bildete sich nach Auftauen und Rühren über Nacht quantitativ (NMR-spektroskopisch nachgewiesen). Unter den bei $10^\circ\text{C}/1$ Torr flüchtigen Reaktionsprodukten fand man außer dem Lösungsmittel und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ in Spuren 7 ($\delta^1\text{H}$: $-0,47$, $-0,58$, $-2,88$ ppm; $\delta^{11}\text{B}$: $-61,3$, $-36,5$ ppm). Der wasserklare, an der Luft selbstentzündliche und extrem hydrolyseempfindliche

Rückstand (5,0 g, 85 %) erwies sich ^1H -NMR-spektroskopisch als reines 7, das bei -15°C stäbchenförmig kristallisierte. Es ließ sich bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 gelöst mehrere Tage unzersetzt aufbewahren.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_3\text{N}_2$ (165,69)

Ber. C 50,74 H 12,78 B 19,57 C/H 4,02

Gef.* C 53,56 H 7,98 B 16,42 C/d 4,20

Mol.-Masse 166 (massenspektrometrisch), 178 (kryoskop. in Benzol)

7 zersetzte sich ohne Lösungsmittel langsam bereits bei Raumtemperatur, jedoch rasch beim Versuch der Destillation i. Hochvak. (Ölbad 35°C) in $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ($\delta^1\text{H}$: $-0,78$ ppm, $\delta^{11}\text{B}$: $-86,5$ ppm; Lit.⁵²⁾: $-0,76$ ppm, $-86,5$ ppm) und $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{N}$ - CH_3 ($\delta^1\text{H}$: $-0,58$ und $-2,92$ ppm; $\delta^{11}\text{B}$: $-58,5$ ppm; Lit.²⁰⁾ $\delta^1\text{H}$: $-0,57$, $-2,87$ ppm, $\delta^{11}\text{B}$: $-58,5$ ppm) im Molverhältnis 1:1 (^1H -NMR-spektroskopisch). Während diese i. Hochvak. flüchtigen Verbindungen in einer auf -196°C gekühlten Falle aufgefangen wurden, sublimierte als weiteres Zersetzungsprodukt $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ bei $40^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr in langen Nadeln, Ausbeute: 1,4 g (94 %).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{N}_3$ (164,66) $[(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3]$

Ber. C 43,78 H 10,94 B 19,72 N 25,54

Gef. C 42,06 H 10,28 B 19,44 N 25,99

3. 1-Dimethylboryl-2-methyl-3-trimethylsilyl-1,3,2-diazaborolidin 10

2,5 ml $[-\text{CH}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{BCH}_3$, 9, (2,2 g, 9,7 mmol) wurden in 15 ml CH_2Cl_2 und unter Rühren bei -78°C tropfenweise mit 0,94 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,2 g, 9,7 mmol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , versetzt. Eine auftretende leichte Trübung verschwand nach dem Auftauen auf Raumtemperatur. Bei 100 Torr befreite man die orangefarbene Lösung von allem Flüchtigen und destillier-

*) beim Aufschneiden der Ampullen zur Verbrennungsanalyse entwich sofort $\text{B}(\text{CH}_3)_3$.

te i. Hochvak. 1,7 g (89 %) 10 als farblose Flüssigkeit bei 30-33°C/5·10⁻²Torr, die sich nach drei Std. schwach orange färbte, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern *. Eine Probe der Verbindung zeigte nach 8 stdg. Erhitzen auf 150°C, sowie nach 4 wöchig. Stehen bei Raumtemp. keine Anzeichen einer Zersetzung (NMR-spektroskopisch kontrolliert).

C₈H₂₂B₂N₂Si (196,80)

Ber. C 49,25 H 11,27 B 11,00 N 14,25

Gef. C 50,56 H 11,55 B 11,45* N 15,36*

Mol.-Masse 197 (massenspektrom.)

4. 1,3-Bis(dimethylboryl)-2-methyl-1,3,2-diazaborolidin 11

2,5 ml [-CH₂NSi(CH₃)₃]₂BCH₃ 9 (2,2 g; 9,7 mmol), gelöst in 10 ml CH₂Cl₂ wurden bei -70°C unter Rühren tropfenweise mit 1,9 ml (CH₃)₂BBr (2,4 g; 19,4 mmol) in 7 ml CH₂Cl₂ versetzt *. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur verfärbte sich die rotbraune Lösung unter schwacher Trübung über orange-gelb nach olivgrün. Dann wurde alles Flüchtige bei ca. 25°C/100 Torr verjagt und der braunschwarze Rückstand i. Hochvak. destilliert. Bei 37-38°C/10⁻¹Torr destillierten 1,2 g (71 %) des schwach gelben, viskosen, sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlichen flüssigen 11, das bei -20°C zu langen farblosen Nadeln erstarrte. Im Reaktionsgefäß blieb ein nicht identifizierter schwarzer Belag. Eine Probe der Substanz wurde 7 h auf 150°C erhitzt. In ¹H und ¹¹B-NMR-Spektrum ergab sich keine Veränderung. Die Verbindung änderte sich auch nach 4 monatig. Stehen bei Raumtemp. nicht.

C₇H₁₉B₃N₂ (163,68)

Ber. C 51,37 H 11,70 B 19,82 N 17,12

Gef. C 52,38 H 11,82 B 19,74 N 17,75

Mol.-Masse 164 (massenspektrom.)

*) Auch nach mehrmaliger Redestillation konnte das NMR-spektroskopisch am Rande der Erfassungsgrenze im Destillat nachweisbare zweifach borylierte Produkt 11 nicht vollst. abgetrennt werden.

* *) Ein bei -15°C aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum bestätigte die quantitative Bildung von (CH₃)₃SiBr.

5. Bis(1-dimethylboryl-2-methyl-1,3,2-diazaborolidin-3-yl)-methylboran 12

1,0 g des in 3 dargestellten 10 (5,1 mmol) wurde in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 0,24 ml CH_3BBr_2 (0,47 g, 2,5 mmol), gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Abziehen aller im Vak. flüchtigen Anteile wurde eine Probe des gelbbraunen, viskosen Rückstands (0,6 g, 88%) NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^1\text{H}$	Signalfläche ber. gef.		$\delta^{11}\text{B}$	Zuordnung
-0,36	1	1,2	-38,5	H_3CB -Brücke
-0,48	4	5,5	-54,2	$(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -
-0,60	2	2,8	-41,5	H_3CB -Ring

Mol.-Masse 271 (massenspektrom.)

Das Produkt ließ sich nicht unzersetzt i. Hochvak. destillieren.

6. [N-(Dimethylboryl)methylamino]bis[N-(trimethylsilyl)-methylamino]boran 15

4,9 ml $\text{B}[\text{NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ 13 (4,2 g; 13,2 mmol) wurden unter kräftigem Rühren bei $+10^\circ\text{C}$ tropfenweise mit 1,28 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,6 g; 13,2 mmol) versetzt. Von der danach vorliegenden schwach trüben Flüssigkeit kondensierte man nach Rühren über Nacht alles Flüchtige bei 10^{-1} Torr ab. Der Rückstand ging bei der fraktionierten Destillation i. Hochvak. einheitlich bei $50^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$ Torr über. Ausbeute: 3,7 g 15 (98%).

15 ist eine farblose, viskose und relativ wenig hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sie zeigt nach 5 h Erhitzen auf 220°C oder nach 4 Wochen bei Raumtemp. keine Anzeichen einer Zersetzung. Mit den üblichen Lösungsmitteln mischt sie sich gut.

$C_{11}H_{33}B_2N_3Si_2$ (285,20)

Ber. C 46,33 H 11,66 B 7,58 N 14,73

Gef. C 46,21 H 12,11 B 7,44 N 14,55

Mol.-Masse: 270 (M-15) (massenspektrom.)

7. Bis[N-(dimethylboryl)methylamino][N=(trimethylsilyl)-methylamino]boran 16

Unter kräftigem Rühren tropfte man zu 3,3 g $B[NCH_3-Si(CH_3)_3]_3$ 13 (10,4 mmol) bei $10^\circ C$ 1,0 ml $(CH_3)_2BBr$. Nach Abklingen der Reaktion wurde die gleiche Menge $(CH_3)_2BBr$ (insges. 2,5 g; 20,7 mmol) bei $-20^\circ C$ zugefügt. Nach 1 h Rühren bei $-20^\circ C$ kondensierte man alles bei $-10^\circ C$ Flüchtige ab (fast nur $(CH_3)_3SiBr$) und unterwarf den flüssigen, farblosen Rückstand der Destillation i. Hochvak.. Sie lieferte 2,6 g (99 %) 16 vom Sdp. $39^\circ C/10^{-2}$ Torr. Die Verbindung war nach 14 d bei Raumtemp. gemäß NMR-Spektrum unverändert. Nach vier Wochen hatte sich die farblose Flüssigkeit geringfügig getrübt. Die Pyrolyse von 16 wird in Versuch 9 beschrieben.

$C_{10}H_{30}B_3N_3Si$ (252,89)

Ber. C 47,49 H 11,96 B 12,82 N 16,62

Gef. C 47,13 H 11,50 B 12,78 N 16,10

Mol.-Masse: 244 (kryoskop. in Benzol)

253, 238 (M-15) (massenspektrom.)

8. Tris[N-(dimethylboryl)methylamino]boran 17

Auf 9,6 g $B[NCH_3-Si(CH_3)_3]_3$ 13 (30,2 mmol) kondensierte man i. Hochvak. 3,88 g $(CH_3)_2BBr$ (32,1 mmol). Nach dem Auftauen ließ man unter kräftigem Rühren bei $+10^\circ C$ abreagieren. Danach wurde die gleiche Menge $(CH_3)_2BBr$ (insges. $3 \times 3,88$ g) hinzukondensiert und die Reaktion bei $-15^\circ C$ bzw. für die dritte Portion bei $-30^\circ C$ weitergeführt. Nach jeweils 1 h Nachrühren bei der betreffenden Temperatur kondensierte man bei $-10^\circ C$ alles Flüchtige rasch ab ($(CH_3)_3SiBr$ und überschüssiges $(CH_3)_2BBr$) und erhielt bei der fraktionierten Destillation i. Hochvak. 5,4 g (81 %) einer farblosen, visko-

sen, oxidations- und hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit vom Sdp. $34-35^{\circ}\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$.

Gegen Ende der Destillation schieden sich farblose Nadeln in der Silbermantelkolonne ab. Laut ^{11}B -NMR bestanden sie vor allem aus Hexamethylborazin ($\delta^{11}\text{B}$: $-36,3$ ppm, Lit. 52): $-35,8$ ppm). Außerdem zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum Signale geringer Intensität bei $-46,3$ und $-31,5$ ppm. 17 zersetzt sich in Gegenwart katalytischer Mengen $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ langsam bei 35°C , rascher bei 50°C , wobei $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ freigesetzt wird. Dreifach destillierte Proben können jedoch unzersetzt mehrere h auf 110°C erhitzt oder zwei Monate bei -20°C ohne Anzeichen eines Zerfalls aufbewahrt werden. Die Pyrolyse von 17 beschreibt Versuch 9.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_4\text{N}_3$ (220,58)

Ber. C 49,01 H 12,34 B 19,60 N 19,05

Gef. C 48,44 H 11,77 B 19,10 N 19,31

Mol.-Masse: 224 (kryoskop. in Benzol), 206 (M-15) (massenspektrom.)

9. B,B'-Dimethyl-B"-[N-(dimethylboryl)methylamino]-N,N',N"-trimethylborazin 24

a) 1,9 g 17 (8,5 mmol) blieben, 4 h auf 110°C erhitzt, ohne Lösungsmittel unzersetzt. Erst nach 2 h bei 130°C konnte ^1H -NMR-spektroskopisch $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ nachgewiesen werden. Nach 7 h bei $135-140^{\circ}\text{C}$ lagen in einer auf -196°C gekühlten Vorlage 0,45 g (94 %) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^1\text{H}$: $-0,73$ ppm, Cl-Bz; $\delta^{11}\text{B}$: $-86,5$ ppm; Lit. 52): $-0,76$ ppm, CH_2Cl_2 , $-86,0$ ppm) vor. Im ^1H -NMR-Spektrum einer Probe des Rückstands konnte kein 17 mehr nachgewiesen werden. Nach Abziehen des restlichen $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ destillierten i. Hochvak. über eine 10cm-Vigreux-Kolonne neben Spuren von sublimierendem $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ 0,8 g (43 %) 24 als wasserklare Flüssigkeit vom Sdp. $40-45^{\circ}\text{C}/10^{-1}\text{Torr}$ ab. Als Rückstand (0,5g) blieb ein schwarzbraunes, nicht destillierbares Festprodukt, wenig löslich in CH_2Cl_2 , das ein breites ^{11}B -NMR-Signal bei -31 ppm zeigte.

$C_6H_{18}B_3N_3$ 6 (164,68)

$C_8H_{24}B_4N_4$ 24 (219,80)

$C_{10}H_{30}B_5N_5$ 25 (275,02)

Ber. C 43,78 H 10,94 B 19,72 N 25,52

Gef. C 45,80 H 10,49 B 19,94 N 24,67

Mol.-Masse: 164 (8,0 %)

220 (100 %) (massenspektrom., vergl.Tab.3)

260 (12,0%)

b) 1,0 g 17 (4,5 mmol) wurden in 20 ml Chlorbenzol gelöst und 4 h auf 110°C erhitzt. 1H -NMR-spektroskopisch konnten danach keine Anzeichen einer Zersetzung festgestellt werden. Nach 6 h Erhitzen unter Rückfluß (134°C) kondensierte man im schwachen Vakuum (100 Torr) ca. 0,25 g (4,5 mmol) $B(CH_3)_3$ ab. Der in Chlorbenzol gelöste Rückstand war NMR-spektroskopisch identisch mit dem in Versuch 9a isolierten Borazin 24 (δ^1H : -0,25, -0,43, -0,47, -2,64, -2,75, -2,78 ppm; $\delta^{11}B$: -32,0, -37,5, -46,0 ppm, Flächenverh.: 1:2:1).

10. B, B' -Dimethyl- B'' -[N-(trimethylsilyl)methylamino]-
N,N',N''-trimethylborazin 28

(Pyrolyse von $(CH_3)_3Si-NCH_3-B[NCH_3-B(CH_3)_3]_2$ 16)

2,3 g 16 (9,1 mmol) ließen sich unzersetzt 4 h auf 160°C erhitzen. Der Zerfall unter Abspaltung von $(CH_3)_3B$ setzte ab 195°C ein und war nach 12 h bei 200°C vollständig. Wie in Versuch 9a wurden 0,5 g (9 mmol, 89 %) $(CH_3)_3B$ abkondensiert und der flüssige braune Rückstand der fraktionierten Destillation im Vak. unterworfen. Bei Sdp. 53°C/10⁻¹Torr destillierten 1,1 g (48 %) einer farblosen Flüssigkeit, die laut 1H -NMR Spuren des Ausgangsproduktes enthielt, das durch Redestillation fast vollständig abgetrennt werden konnte. Ca. 0,6 g einer nicht identifizierbaren, braunen B,N,Si-haltigen Substanz blieb als undestillierbarer Rückstand ($\delta^{11}B$: -31,4 bis -34,7 ppm) zurück.

$C_9H_{27}B_3N_4Si$ (251,86)

Ber. C 42,92 H 10,86 B 12,88 N 22,25

Gef. C 41,19 H 9,71 B 10,97 N 21,88

Mol.-Masse: 252

307 (0,5 %, $C_{11}H_{33}B_4N_5Si$) (massenspektrom.)

339 (1,0 %, $C_{12}H_{36}B_5N_5Si_2$) (vergl. Tab. 3)

7 h Erhitzen von 0,5 g 16 in siedendem o-Dichlorbenzol ($179^{\circ}C$)
bewirkte keine NMR-spektroskopisch erfaßbare Veränderung der
Zusammensetzung.

Beschreibung der Versuche

Wegen der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit fast aller Verbindungen wurde unter trockenem N_2 gearbeitet. Die Glasapparaturen wurden daher vor Gebrauch mit Reinststickstoff gefüllt.

Folgende käufliche Verbindungen wurden nach Umkondensieren bzw. einmaliger Destillation eingesetzt: CH_3NH_2 , $(CH_3)_2NH$, $(C_2H_5)_2NH$, PCl_3 , $SPCl_3$, $C_6H_5PCl_2$, $(C_6H_5)_2PCl$, $(C_6H_5)_2P(S)Cl$, $(CH_3)_2P(S)Cl$, $CH_3P(S)Cl_2$, $(CH_3)_3SiCl$, $Li-nC_4H_9$ in n-Hexan. Nach Literaturvorschriften entstand: $(CH_3)_2P(S)Br$ durch Reaktion von $(CH_3)_2P(S)-P(S)(CH_3)_2$ mit Br_2 ¹³² $[(CH_3)_2N]_2P(S)Cl$ ¹³⁴ und $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)Cl$ erhielt man durch Umsetzung von $[(CH_3)_2N]_2PCl$ und $[(C_2H_5)_2N]_2PCl$ ¹³⁵ mit Schwefelblüte. Die Aminolyse von $(CH_3)_3SiCl$ mit NH_3 bzw. CH_3NH_2 führte zu $(CH_3)_3Si-NHCH_3$ ¹³⁶, $[(CH_3)_3Si]NH$, ¹²⁵ $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ ¹²⁶. $(R_2N)_2P(S)NHCH_3$ mit $R = CH_3$, C_2H_5 entstand durch Aminolyse von $(R_2N)_2P(S)Cl$ mit CH_3NH_2 ¹³⁴.

1. [N-(Diphenylphosphino)methylamino]trimethylsilan 1

a. 17 ml $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ 7a (13,6 g; 77,5 mmol) wurden bei Raumtemperatur mit 17,1 g $(C_6H_5)_2PCl$ (77,5 mmol) versetzt und 1 Std. gerührt. Nach Verjagen der flüchtigen Reaktionsprodukte im Vak. gingen bei der fraktionierten Destillation über eine 20 cm-Silbermantel-Vigreux-Kolonne 10,8 g (63%) $(C_6H_5)_2PCl$ vom Sdp. $83^{\circ}C/0,03$ Torr und bei Sdp. $108-110^{\circ}C/0,03$ Torr 4,0 g (20%) 1, (δ^1H : -0,27 ppm D, J_{PNSiCH} : 1,3 Hz, -2,33 ppm D, J_{PNCH} : 5,0 Hz, -7,33 ppm M; Lit.: ⁶⁰ -0,24 ppm D, J_{PNSiCH} : 1,3 Hz; ², 33 ppm D, J_{PNCH} : 5,0 Hz, -7,30 ppm M) ($\delta^{31}P$: -48,7 ppm). Der beim Erkalten auskristallisierende Rückstand (3,0 g; 15% bez.a. $(C_6H_5)_2PCl$) erwies sich als $[(C_6H_5)_2P]_2NCH_3$ 2 (δ^1H : -2,30 ppm T, J_{PNCH} : 2,9 Hz; Lit.: ⁶⁰ -2,30 ppm T, J_{PNCH} : 2,9 Hz).

b. Zu 14,7 ml $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ 7a (11,7 g; 66,7 mmol) tropften unter Rühren bei Raumtemperatur 12,0 ml $(C_6H_5)_2PCl$ (14,0 g; 63,5 mmol), wobei sich die Lösung leicht erwärmte.

Nach einstdg. Erhitzen unter Rückfluß (Ölbad 150°C) wurde alles Flüchtige im Vak. verjagt und der Rückstand wie unter a) aufgearbeitet. Bei Sdp. 125°C/10⁻¹ Torr destillierten 8,4 g (47%) 1 (¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum mit einer authentischen Probe übereinstimmend). Aus dem Rückstand erhielt man 6,35 g (50% bez.a. (C₆H₅)₂PCl) [(C₆H₅)₂P]₂NCH₃ 2 nach Waschen mit Äther vom Fp. 111-114°C (¹H: -2,33 ppm T, ³J_{P_{NCH}}: 2,9 Hz, Lit.: vgl.Vers.1a)).

2. Bis[N-(trimethylsilyl)methylamino]phenylphosphin 4

80 ml (CH₃)₃Si-NHCH₃ (60 g, 0,582 mol) wurden mit 372 ml einer 1,57 m LiNC₄H₉-Lösung in Hexan unter kräftigem Rühren metalliert. Zu der unter Butanenentwicklung in exothermer Reaktion entstandenen milchigen Suspension tropften bei 0°C 39,4 ml C₆H₅PCl₂ (52,1 g; 0,291 mol). Nach 12 stdg. Rühren bei Raumtemperatur und Abfiltrieren vom Niederschlag wurde alles Flüchtige im Vak. verjagt und der gelbbraune, ölige Rückstand im Hochvak. fraktioniert.

Fraktion 1: Sdp. 43-80°C/10⁻¹ Torr, Hauptteil bei 49°C, Ausb. 1,3 g (Gemisch von C₆H₅PCl₂ mit 3) ¹H: -0,26 ppm, -2,40 ppm D, J_{P_{NCH}}: 7,0 Hz, -7,35 ppm M. C₆H₅P(Cl)-NCH₃-Si(CH₃)₃ ⁵⁴), ¹H: -0,28 ppm, -2,38 ppm D, ³J_{P_{NCH}}: 7,0 Hz, 7,40 ppm M. ³¹P: -134,0 ppm, Lit.: ⁵⁴) -135,0 ppm und bei -162,0 ppm Lit.: ¹³⁷) -161,5 ppm (für C₆H₅PCl₂).

Fraktion 2: Sdp. 104-107°C/10⁻¹ Torr, Ausb. 54,5 g (60%) 4

Fraktion 3: Sdp. 107-153°C/10⁻³ Torr, Ausb. 2,8 g, Zwischenfraktion, nicht weiter untersucht.

Fraktion 4: 153-157°C/10⁻³ Torr, Ausb. 24,5 g 5 (37,5%). Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur wachsartig.

Analyse Fraktion 2: C₁₄H₂₉N₂PSi₂ (312,17)

Ber. C 53,85 H 9,29 N 8,97

Gef. C 53,65 H 9,02 N 8,75

Mol.-Masse 312 (massenspektrometrisch)

Analyse Fraktion 4: a. $C_{20}H_{34}N_3P_2Si_2$ (454,78)
b. $C_{21}H_{37}N_3P_2Si_2$ (449,24)

Ber. a. C 55,96 H 7,74 N 9,57

Ber. b. C 55,90 H 8,23 N 9,35

Gef. C 55,78 H 8,27 N 9,22

3. [N-(Dimethylthiophosphinyl)methylamino]trimethylsilan 6a

a) 16,6 g $(CH_3)_2P(S)NHCH_3$ (135 mmol) wurden in 50 ml Benzol unter kräftigem Rühren mit 86 ml einer 1,57 m LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. In exothermer Reaktion entstand unter Entwicklung von Butan eine Suspension, zu der 14,7 g $(CH_3)_3SiCl$ (135 mmol) so zugetropft wurden, daß sich eine Reaktionstemperatur von 40-50°C einstellte. Anschließend kondensierte man die Lösungsmittel im Vak. ab. Bei der Destillation des Rückstands im Hochvak. ging bei Sdp. 78-84°C/10⁻²Torr 6a als farblose, viskose Flüssigkeit über, die zu farblosen Blättchen vom Fp. 43°C erstarrte. Ausbeute: 14,6 g (55,5%).

$C_6H_{18}NPSSi$ (195,1)

Ber. C 36,88 H 9,23 N 7,17

Gef. C 36,37 H 9,23 N 7,07

Mol.-Masse 191 (kryoskop. in Benzol)

b) Ein Gemisch von 20,8 ml $[(CH_3)_5Si]_2NCH_3$ (16,7 g; 95,4 mmol) und 10,0 ml $(CH_3)_2P(S)Cl$ (12,2 g; 95,4 mmol) wurde 4 Std. auf 160°C erhitzt. Dabei sank die Siedetemperatur von 145°C (Heptamethyldisilazan) auf 57°C ($(CH_3)_3SiCl$) ab. Nach Abdestillieren von 9,7 g $(CH_3)_3SiCl$ (94%) lieferte die fraktionierte Destillation 17,5 g 6a (94,0%), Sdp. 78-80°C/10⁻² Torr, Fp. 44°C, sowie 0,9 g $[(CH_3)_2P(S)]_2NCH_3$ 8 (Sdp. 128-131°C/10⁻²Torr, in Fp., ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum mit einer authentischen Probe übereinstimmend ⁶⁵).

c) 12,0 g $(CH_3)_2P(S)Br$ (70,0 mmol) wurden wie unter b) mit 12,3 g $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ (15,5 ml; 70,0 mmol) zur Reaktion ge-

bracht. Dabei sank die Siedetemperatur innerhalb von 45 min von 125° auf 92°C ab. Nach Abdestillieren von 9,1 g (CH₃)₃SiBr (85%) destillierten bei Sdp. 85°C/0,08 Torr 10,9 g (80%) (CH₃)₂P(S)-NCH₃-Si(CH₃)₃ 6a, das nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ in großen rautenförmigen Kristallen anfiel. Fp. 43°C (vgl. Vers. 3).

d) Bis(dimethylthiophosphinyl)methylamin 8

6,5 ml [(CH₃)₃Si]₂NCH₃ (5,2 g; 29,7 mmol) wurden bei Raumtemperatur mit 6,3 ml (CH₃)₂P(S)Cl (7,6 g; 59,4 mmol) versetzt und 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dabei sank die Siedetemperatur von 145°C auf 65°C ab. Über eine 30 cm -Vigreux-Kolonnen wurden anschließend 7,4 ml (CH₃)₃SiCl (93%) vom Sdp. 59°C abdestilliert und im Hochvak. bei Sdp. 114-117°C/10⁻²Torr 6,4 g (98%) einer in der Vorlage zu farblosen Blättchen erstarrenden Flüssigkeit aufgefangen.

C₅H₁₅NP₂S₂ (215,25)

Ber. C 27,85 H 6,97 N 6,51

Gef. C 27,47 H 6,91 N 6,31

Mol.-Masse 215 (massenspektrometrisch)

4. [N-(Dimethylthiophosphinyl)amino]trimethylsilan 6b

a) 15,3 g [(CH₃)₃Si]₂NH 7b (20,0 ml; 95,0 mmol) und 12,2 g Dimethylthiophosphinsäurechlorid (95 mmol) wurden 1 Std. unter Rückfluß erhitzt (Ölbad 160°C). Nach dem Erkalten erstarrte ein Teil der Reaktionslösung, die man im Vak. von allem Flüchtigen befreite. Die anschließende Destillation im Hochvak. erbrachte 14,8 g (86%) (CH₃)₂P(S)-NH-Si(CH₃)₃ 6b vom Sdp. 85-90°C/10⁻²Torr, das in der Vorlage rasch auskristallisierte. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ erhielt man 14,0 (81%) farbloser Kristallnadeln vom Fp. 81°C.

C₅H₁₆NPSSi (181,31)

Ber. C 33,12 H 8,95 N 7,73

Gef. C 34,02 H 8,17 N 7,43

Mol.-Masse 181 (massenspektrometrisch)

b) 33,3 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (0,193 mol) wurden mit 40,5 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (31,4 g; 0,193 mol) versetzt, (wie bei a)). Bereits nach 20 min war die Siedetemperatur auf 95°C abgesunken. Nach dem Verjagen alles Flüchtigen destillierten im Hochvak. bei Sdp. $95^\circ\text{C}/10^{-1}\text{Torr}$ 24,2 g (69%) einer in der Vorlage kristallisierenden Flüssigkeit vom Fp. 81°C . ^1H -, ^{31}P -Spektren stimmten mit denen des nach a) dargestellten $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ 6b überein.

5. Bis[N-(trimethylsilyl)methylamino]methylphosphin-P-sulfid
11a

a) Eine Mischung von 16,6 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ (20,8 ml; 94,4 mmol) und 5,0 ml $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ (7,1 g; 47,2 mmol) wurde unter Rühren zum Sieden erhitzt. Erst nach 18 Stdn. sank der Siedepunkt von 145°C (vgl. Vers. 3b) auf 70°C ab. Laut ^1H -NMR-spektroskopischer Kontrolle der Reaktionslösung war eine 10proz. Umsetzung zum Monosubstitutionsprodukt $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{P-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ 10 ⁵⁴⁾ erfolgt. Auch nach 20 stdg. Erhitzen konnten außer den im Vak. flüchtigen Verbindungen: Heptamethyldisilazan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert) nur 3,2 g (31%) $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{P-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ 10 vom Sdp. $40\text{-}42^\circ\text{C}/0,7\text{ Torr}$ destilliert werden ($\delta^1\text{H}$: -0,37 ppm S, -2,23 ppm D, $^3\text{J}_{\text{PCH}}$: 14,4 Hz, -2,77 ppm D, $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$: 18,0 Hz; Lit.: ⁵⁴⁾ -0,38 ppm S, -2,27 ppm D, $^3\text{J}_{\text{PCH}}$: 14,0 Hz, -2,80 ppm D, $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$: 18,0 Hz).

b) 20 ml $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NHCH}_3$ (15,0 g; 144,5 mmol) wurden mit 92,6 ml einer 1,57 m LiC_4H_9 -Lösung in Hexan (vgl. Vers. 2) metalliert. Ohne Isolierung des entstandenen Lithiumsalzes tropften unter kräftigem Rühren zu der milchigen Suspension 7,65 ml $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ (10,9 g; 72,8 mmol). Aus der zunächst unter Erwärmung klar werdenden Lösung fiel gegen Ende der Reaktion erneut ein farbloser Niederschlag aus, der nach 12 stdg. Rühren bei Raumtemperatur vom Gelösten abfiltriert wurde. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels im Vak., destillierten aus dem Filtrat 8,7 g (42,5%) einer bereits in der Kühlzone z.T. auskristallisierenden Flüssigkeit vom Sdp.

83-85°C/10⁻²Torr. Im gelbbraunen, glasartigen Rückstand (11,0 g 53%) konnte ¹H-NMR-spektroskopisch im Gemisch mit anderen nicht identifizierbaren Verbindungen als Hauptbestandteil [CH₃P(S)NCH₃]₂ (δ¹H: -2,15 ppm D, ²J_{PCH}: 13,4 Hz, -2,78 ppm D, ³J_{PNCH}: 14,0 Hz; Lit.: ⁵⁴) -2,10 ppm D, ²J_{PCH}: 13,5 Hz, -2,70 ppm D, ³J_{PNCH}: 14,0 Hz) erkannt werden. Der nicht kristallisierende Bestandteil des Destillats a) (6,4 g, 32%) wurde vom festen b) abfiltriert und gesondert analysiert.

C₉H₂₇N₂PSSi₂ (282,54)

Ber. C 38,26 H 9,63 N 9,92

Gef.a) C 39,21 H 9,61 N 9,86

Gef.b) C 37,21 H 8,83 N 10,15

Das Festprodukt schmolz zwischen 30°C bis 45°C und bestand aus zerfließlichen Kristallen, die sich auch nach Waschen mit wenig CH₂Cl₂ nicht trocknen ließen.

6. Bis[N-(trimethylsilyl)methylamino]phenylphosphin-P-sulfid
11b

a) 19,5 ml (CH₃)₃Si-NHCH₃ (14,7 g; 142,4 mmol) wurden wie bei Versuch 2 mit 91 ml einer 1,57 m LinC₄H₉-Lösung in n-Hexan metalliert. Zu der Suspension tropften unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 15,0 g C₆H₅P(S)Cl₂ (71,2 mmol), wobei nach kurzer Klärung des Gemisches erneut ein farbloser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde im Vak. vom Lösungsmittel befreit und der gelbliche, viskose Rückstand im Hochvak. destilliert. Bei 128-129°C/5.10⁻²Torr destillierten 15,5 g (63%) einer schwach gelben, viskosen Flüssigkeit, die nach Abkühlen auf 0°C langsam kristallisierte (Fp. 25-30°C). Der glasartige braune, nicht destillierbare Rückstand (8g) zeigte im ¹H-NMR-Spektrum neben Multipletts im SiCH₃- auch Signalgruppen mit Tripletstruktur im NCH₃-Bereich, die auf Verbindungen mit P-N-P-Skelett schließen lassen.

$C_{14}H_{29}N_2PSSi_2$ (344,61)

Ber. C 48,80 H 8,48 N 8,13

Gef. C 51,14 H 8,54 N 8,04

Mol.-Masse 344 (massenspektrometrisch)

b) 6,2 g $C_6H_5P[NCH_3-Si(CH_3)_3]_2$ (20 mmol) gelöst in 15 ml Benzol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0,64 g Schwefelblüte (20 mmol) versetzt, wobei sich die Mischung unter Auflösung des Schwefels erwärmte. Nach 5 Std. Erhitzen unter Rückfluß und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. ergab die fraktionierte Destillation 6 g (87%) $\frac{11b}{11b}$ als farblose, hochviskose Flüssigkeit vom Sdp. $131-135^{\circ}C/10^{-1}$ Torr, die nach einer Woche Spuren von Schwefel abschied.

$C_{14}H_{29}N_2PSSi_2$ (344,61)

Ber. C 48,80 H 8,48 N 8,13 C/H 5,75

Gef. C 53,61 H 9,50 N 8,04 C/H 5,64

1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum waren identisch mit dem des unter 6a dargestellten Produktes.

7. [N-(Dichlorothiophosphoryl)methylamino]trimethylsilan $\frac{12}{12}$

a) 20 ml $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ (16,0 g; 91,5 mmol) wurden bei $0^{\circ}C$ unter Rühren tropfenweise mit 11,0 ml $P(S)Cl_3$ (18,4 g; 108,6 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Während nach 12 stg. Rühren bei Raumtemperatur keine Reaktion einsetzte, wurde nach 3 stdg. Erhitzen auf $80^{\circ}C$ ca. 5% $(CH_3)_3SiCl$ gebildet. Erst nach 10 Stdn. bei $140^{\circ}C$ konnten ca. 15% $(CH_3)_3SiCl$ abdestilliert werden *. Da jedoch ein neues Dublett im NCH_3 -Bereich auftrat (s. Vers. 8), wurden nach Abkondensieren alles Flüchtigen im Hochvak. 3,2 g (14%) $\frac{12}{12}$ vom Sdp. $53-54^{\circ}C/5 \cdot 10^{-2}$ Torr destilliert (δ^1H : -0,45 ppm S, -2,90 ppm D, $^3J_{PNCH}$: 21,6 Hz; Lit.: $^{60}1H$ nicht angegeben, -2,92 ppm D, $^3J_{PNCH}$: 21,7 Hz). Bei Sdp. $93^{\circ}C/5 \cdot 10^{-2}$ Torr gingen wenige Tropfen einer Flüssigkeit über, die in der Vorlage erstarrte. Das 1H -NMR-Spektrum

*) Auch durch einen hohen Überschuß an $P(S)Cl_3$ konnte die Reaktion weder beschleunigt noch die Ausbeute verbessert werden.

war identisch mit dem des in Versuch 8 beschriebenen $\text{ClP(S)[NCH}_3\text{-Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_2$ $\overset{11\text{c}}{=}$ ($\delta^1\text{H}$: -0,30 ppm S, -2,70 ppm D, $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$: 18,1 Hz).

b) 50 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ (40 g; 228 mmol) wurden bei Raumtemperatur mit 30 ml P(S)Cl_3 (50 g; 196 mmol) versetzt. Nach Zugabe von 3 Tropfen H_2O setzte eine heftige Reaktion ein, die nur durch Eiskühlung unter Kontrolle gehalten werden konnte und nach 1/2 Std. abgeklungen war. 29 ml $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (25 g, 97%) vom Sdp. 59-61°C/720 Torr und 6 ml P(S)Cl_3 (10,5 g, 21%) vom Sdp. 123°C/720 Torr konnten abdestilliert werden. Durch Fraktionierung im Hochvak. erhielt man 51 g (95%) $\text{Cl}_2\text{P(S)-NCH}_3\text{-Si(CH}_3\text{)}_3$ $\overset{12}{=}$ bei Sdp. 34-37°C/10⁻²Torr ($\delta^1\text{H}$: -0,43 ppm S, -2,90 ppm D, $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$: 21,7 Hz).

8. Bis[N-(trimethylsilyl)methylamino]thiophosphorylchlorid
 $\overset{11\text{c}}{=}$

30 ml $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NHCH}_3$ (22,5 g; 218 mmol) wurden nach dem üblichen Verfahren mit 139 ml einer 1,57 m LiNC_4H_9 -Lösung in n-Hexan metalliert. Bei -20°C tropften unter kräftigem Rühren 11,0 ml P(S)Cl_3 (18,5 g; 109 mmol) in die Suspension. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und 1 stdg. Rühren wurde vom Niederschlag abfiltriert und vom Filtrat alles Flüchtige im Vak. verjagt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation im Hochvak. erhielt man 8,5 g (30% bez.a. P(S)Cl_3) $\overset{12}{=}$, Sdp. 32-34°C/10⁻²Torr, und 14,0 g (42,5% bez.a. P(S)Cl_3) $\text{ClP(S)[NCH}_3\text{-Si(CH}_3\text{)}_3\text{]}_2$ $\overset{11\text{c}}{=}$ vom Sdp. 90-92°C/10⁻²Torr. Als Rückstand blieb ein nicht destillierbarer, glasartiger, in CH_2Cl_2 wenig löslicher Festkörper ($\delta^1\text{H}$: -0,10 bis -0,50 ppm M und -2,50 bis -3,10 ppm M, nicht aufgelöste Signalberge).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{PSSi}_2$ (302,9)

Ber. C 31,72 H 7,99 N 9,25 Cl 11,70

Gef. C 31,28 H 7,76 N 9,32 Cl 11,34

Mol.-Masse 311 (kryoskop.in Benzol)

9. {N-[Bis(dimethylamino)thiophosphoryl]methylamino} tri-
methylsilan 14a

Zu einer Lösung von 5,0 g $[(CH_3)_2N]_2P(S)NHCH_3$ (27,6 mmol) in 150 ml Toluol tropfte unter Rühren 18,4 ml einer 1,57 m LiC_4H_9 -Lösung (28,8 mmol). Die gebildete milchige Suspension reagierte bei Zugabe von 3,0 g $(CH_3)_3SiCl$ (28,8 mmol) exotherm (Temperaturanstieg auf $45^\circ C$) und lieferte zunächst eine klare Lösung, aus der beim Erhitzen zum Rückfluß langsam $LiCl$ ausfiel. Nach 2 Std. wurde vom gut absitzenden Niederschlag dekantiert. Verjagen der Lösungsmittel lieferte farblose Nadeln von $[(CH_3)_2N]_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$, Fp. $23^\circ C$; Ausb. 6,4 g (88%).

$C_8H_{24}N_3PSSi$ (253,15)

Ber. C 37,89 H 9,48 N 16,59

Gef. C 37,61 H 9,30 N 16,01

10. {N-[Bis(diäthylamino)thiophosphoryl]methylamino} tri-
methylsilan 14b

Wie unter 9. löste man 11,14 g $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)NHCH_3$ in 150 ml Toluol, metallierte mit 30,7 ml einer 1,57 m LiC_4H_9 -Lösung in n-Hexan und setzte anschließend mit 5,3 ml $(CH_3)_3SiCl$ (48,2 mmol) um. Die Aufarbeitung lieferte 11,4 g (76,7%) einer leicht viskosen klaren Flüssigkeit.

$C_{12}H_{32}N_3PSSi$ (309,20)

Ber. C 46,60 H 10,37 N 13,58

Gef. C 47,00 H 10,84 N 13,35

C.3.5 Beschreibung der Versuche zu B.V.3

Die Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit fast aller Verbindungen erforderte das Arbeiten unter trockenem N_2 oder im Vakuumsystem. Die im Vakuum ausgeheizten Apparaturen wurden daher mit Reinststickstoff gefüllt.

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen dienten folgende, ohne weitere Reinigung eingesetzte Handelspräparate:

BCl_3 , BBr_3 , $CH_3NH(CH_2)_2NHCH_3$, LiC_4H_9 in n-Hexan, $P(C_4H_9)_3$, $(C_6H_5)_2PCl$, $C_6H_5PCl_2$, PCl_3 , $(CH_3)_2P(S)Cl$, $(CH_3)_3SiCl$, $(C_6H_5)_4Sn$. Nach Literaturvorschriften erhielt man: $(CH_3)_2BBr$ ¹²⁴⁾, $(C_2H_5)_2BCl$ ¹²⁷⁾, $(C_4H_9)_2BCl$ ¹²⁷⁾, $(C_6H_5)_2BBr$ ¹³⁸⁾, $C_6H_5BBr_2$ ¹³⁸⁾, $(-CH_2NCH_3)_2BCl$ ¹²⁸⁾, $[-CH_2NSi(CH_3)_3]_2BCH_3$ ¹⁶⁾, $(-CH_2NCH_3)_2PCl$ ¹³⁹⁾, $(CH_3)_3SiNHCH_3$ ¹³⁶⁾, $[(CH_3)_3Si]_2NH$ ¹²⁵⁾, $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ ¹²⁶⁾. $(CH_3)_4Sn$ ¹³¹⁾ entstand aus $SnCl_4$ und $NaAlCl_3CH_3$ in der Salzschmelze; $(C_2H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ^{*}, $(C_2H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ ²⁴⁾ und $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ ²⁰⁾ erhielt man durch partielle bzw. doppelte Silazanspaltung der entsprechenden Disilazane mit $(C_2H_5)_2BCl$. $(CH_3)_2P(S)Cl$ wurde mit Tributylphosphin zu $(CH_3)_2PCl$ ⁸⁵⁾ entschweifelt, aus dem sich durch Aminolyse $(CH_3)_2P-NHCH_3$ ⁶⁵⁾ bildete. $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ⁶⁰⁾, $C_6H_5P[NCH_3-Si(CH_3)_3]_2$ ^{B42)} und $[-CH_2NCH_3]_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ ⁶⁷⁾ wurden aus $(CH_3)_3Si-N(CH_3)Li$ ²⁴⁾ und den entsprechenden Phenylchlorphosphinen bzw. dem P-Chlorphospholidin dargestellt.

Die für die Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel, Äther, Hexan, Pentan, Benzol wurden über Natrium vorgetrocknet und nach Destillation über $LiAlH_4$ aufbewahrt. CH_2Cl_2 und Chlorbenzol wurden über P_4O_{10} 12 Stdn. gekocht und nach Destillation unter trockenem N_2 aufbewahrt.

1. Reaktion von [N-(Trimethylsilyl)methylamino]diäthylboran mit $(C_6H_5)_2PCl$ (Molverhältnis 1:1)

0,40 g $(C_2H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ 2, (2,3 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 0,52 g $(C_6H_5)_2PCl$ (2,3 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Keine Umsetzung trat während 6 stdg. Rühren bei Raumtempera-

*) siehe B.I.S.187

tur, 5 stdg. Erhitzen auf 50°C bzw. 100°C, sowie nach 3 stdg. Erhitzen auf 130°C ein. Ab 140°C zersetzte sich 2 langsam unter Bildung von B,B'B"-Triäthyl-N,N',N"-trimethyl-borazin ($\delta^{11}\text{B}$: -37,2 ppm, Lit.: ⁵²⁾ -36,6 ppm). Die anschließend unter vermindertem Druck durchgeführte fraktionierte Destillation der auf 110°C abgekühlten Lösung ergab 0,3 g unzersetztes Silylaminoboran 2 vom Sdp. 50-51°C/8 Torr ($\delta^{11}\text{B}$: -52,8 ppm (vgl. S. 9) und 0,5 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ vom Sdp. 106-08°C/10⁻¹Torr ($\delta^{31}\text{P}$: -82,0 ppm, Lit.: ¹³⁷⁾ -81,5 ppm).

2. Reaktion von [N-(Trimethylsilyl)amino]diäthylboran mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ (Molverhältnis 1:1)

7,76 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ (49,3 mmol) wurden tropfenweise bei Raumtemperatur mit 10,9 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ (49,3 mmol) versetzt. Unter leichtem Erwärmen trübte sich die Mischung und nach Erhitzen auf 80°C fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach zwei Stunden bei 110°C destillierten aus dem Gemisch 3,2 g (60%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ vom Sdp. 57°/720 Torr. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation im Hochvak. sammelten sich in der auf 0°C gekühlten Vorlage 2,5 g (31%) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ (Identifizierung ¹H-NMR-spektroskopisch) vom Sdp. 25°C/10⁻²Torr. 4,0 g (37%) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ ($\delta^{31}\text{P}$: -82,2 ppm, Lit.: ¹³⁷⁾ -81,5 ppm) gingen beim Sdp. 125°C/10⁻²Torr über. Der hochviskose, braune Rückstand ließ sich auch bei 190°C im Hochvak. nicht destillieren, noch aus CH_2Cl_2 , Pentan, Benzol oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zur Kristallisation bringen. Eine vor dem Erhitzen auf 190°C entnommene Probe des Destillationsrückstands wurde NMR-spektroskopisch untersucht: $\delta^1\text{H}$: -0,85_M, -7,25 ppm_M, Flächenverhältnis: 10,5/9,8; $\delta^{11}\text{B}$: -53,6 ppm; $\delta^{31}\text{P}$: -51,0 ppm. Die spektroskopischen Daten sind mit denen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ vergleichbar (s. S. 113). Der nicht destillierbare glasartige Rückstand entsprach bezüglich der C,H,N,B-Analyse* nicht

*) $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BNP}(268,6)$

Ber.	C	62,62	H	7,82	B	4,02	N	5,22
Gef.	C	51,93	H	6,55	B	2,80	N	3,63

dem gesuchten Produkt.

3. Reaktion von N,N-Bis(diäthylboryl)amin mit $(C_6H_5)_2PCl$
(Molverhältnis 1:1)

Zu 3,6 g $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ (23,6 mmol) wurden bei 100°C unter Rühren langsam 5,1 g $(C_6H_5)_2PCl$ (23,6 mmol) getropft. Die Reaktion wurde 1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Auch nach 8 stdg. Reaktion konnte keine Veränderung des Gemisches festgestellt werden. Jedoch sammelten sich in der Vorlage des Destillationsaufsatzes nach 4 tgg. Erhitzen auf 140°C 1,9 ml (ca. 75%) einer Flüssigkeit, die zu 90% aus $(C_2H_5)_3B$ ($\delta^{11}B$: -86,0 ppm, Lit.:⁵²) -86,5 ppm) und zu 10% aus $(C_2H_5)_2BCl$ ($\delta^{11}B$: -77,9 ppm, Lit.:¹³⁰) -78,8 ppm) bestand. Der Rückstand enthielt neben $(C_6H_5)_2PCl$ ($\delta^{31}P$: -83,1 ppm, Lit.:¹³⁷) -81,5 ppm) nur B,B'B"-Triäthylborazin ($\delta^{11}B$: -35,5 ppm, Lit.:⁵²) -35,5 ppm), von dem 1,1 g (80%) durch Destillation bei 68-74°C/10 Torr isoliert wurden.

4. 1-Dimethylphosphino-3-trimethylsilyl-2-methyl-1,3,2-di-
azaborolidin 4

2,5 ml $[-CH_2NSi(CH_3)_3]_2BCH_3$, 2, (2,2 g; 9,7 mmol), gelöst in 10 ml Benzol, wurden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0,90 ml $(CH_3)_2PCl$ (0,94 g; 7 mmol) versetzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Die 1H -NMR-spektroskopische Prüfung der Reaktionslösung zeigte nach kurzem Erwärmen der Probe ca. 60 proz. Umsetzung an. Daneben wurden bei δ^1H : -0,5 ppm ein Dublett mit $^2J_{PCH}$: 13,0 Hz (tetrakoordinierte Methylphosphingruppen⁹⁰), sowie zwei verschiedene NCH_2 -Signale des Rings beobachtet. Nach 3 stdg. Erhitzen der benzolischen Suspension unter Rückfluß, gefolgt von 12 stdg. Rühren bei Raumtemperatur, hatte sich der Niederschlag fast vollständig gelöst. Bei der anschließenden Hochvak.-Destillation erhielt man nach Abziehen alles Flüchtigen 1,8 g (85%) einer viskosen, farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 47°C/10⁻¹Torr, die

zur vollständigen Reinigung über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne redestilliert wurde. Unter den flüchtigen Reaktionsprodukten konnte nur $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und Benzol $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{PSi}$ (216,95)

Ber. C 44,68 H 10,43 B 4,98 N 12,91

Gef. C 45,64 H 10,85 B 4,91 N 12,65

Mol.-Masse 217 (massenspektrometrisch)

Ein Teil des Niederschlags aus der Reaktionslösung wurde $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Nach Lösen in CHCl_3 fanden sich Signale bei $\delta^{11}\text{B}$: $-35,4_{\text{S}}$ und $-11,7_{\text{D}}$ ($^2\text{J}_{\text{PB}}$: 140 Hz)

5a. Reaktion von 2-[n-(Trimethylsilyl)methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin 5 mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$

4,3 ml $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ 5 (5,0 g; 22,8 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur mit 2,2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (2,8 g; 22,8 mmol) zur Reaktion gebracht, wobei sich die Lösung auf 70°C erwärmte. Nach 1 stdg. Rühren kondensierte man alles Flüchtige bei Raumtemperatur ab und erhielt bei der anschließenden fraktionierten Destillation bei Sdp. $43\text{--}47^\circ\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ 1,5 g einer farblosen Flüssigkeit, die aus einem Gemisch von $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^1\text{H}$: 0,31 ppm, Dublett $^4\text{J}_{\text{PH}}$: 2,45 Hz, $-2,5$ ppm, Dublett $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$: 3,5 Hz, $-2,70$ ppm, Dublett $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 12,5 Hz, $-3,20$ ppm Multiplett; $\delta^{31}\text{P}$: -103 ppm. Daten identisch mit denen des nach Lit.:⁶⁵⁾ dargestellten Produkts) und $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{PBr}$ ($\delta^1\text{H}$: $-2,75$ ppm, Dublett $^3\text{J}_{\text{PNCH}}$: 15,0 Hz, $-3,35$ ppm, Multiplett; $\delta^{31}\text{P}$: -163 ppm; Lit.:⁴⁷⁾ -165 ppm). Bei Sdp. $92\text{--}95^\circ\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ destillierten 2,5 g (41%) einer viskosen Flüssigkeit, die als $[(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P}]_2\text{NCH}_3$ identifiziert wurde. ($\delta^1\text{H}$: $-2,02$ ppm, Triplet, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 6,5 Hz, $-1,85$ ppm, Triplet, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 2,3 Hz; Lit.:⁶⁵⁾ $-2,01$ T, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 6,5 Hz, $-1,77$ ppm T, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 2,3 Hz; $\delta^{31}\text{P}$: $-105,4$ ppm). Die auf -196°C gekühlte vorgeschaltete Falle enthielt ~ 2 g einer Flüssigkeit, die aus

*) eigene Messung

$(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -51,7 ppm, Lit.: ²⁴) -51,2 ppm, $\delta^1\text{H}$: 0,19 ppm, -0,44 ppm, 0,41 ppm, -2,70 ppm, Lit.: ³⁶) -0,27 ppm, -0,43 ppm, -2,77 ppm), $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ($\delta^{11}\text{B}$ -78,2 ppm, Lit.: ⁵²) -78,8 ppm ($\delta^1\text{H}$: -1,10 ppm, Lit.: ⁵²) -1,14 ppm) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ($\delta^1\text{H}$: -0,50 ppm, identisch mit einer authentischen Probe) im Molverhältnis 10,5/0,8 (geschätzt aus der Integration der ^1H -NMR-Signalflächen) bestand.

b. 1,5 ml $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ (1,66 g; 7,6 mmol) wurden tropfenweise unter Rühren bei -30°C mit 0,73 ml $(\text{CH}_3)_3\text{BBr}$ 0,92 g; 7,6 mmol versetzt und 3 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Auftauen auf Raumtemperatur trennte sich die Mischung in zwei Phasen. Nach Kondensation des Flüchtigen im Vak. bei Raumtemperatur in einer auf -196°C gekühlten Falle gingen bei der anschließenden Destillation im Hochvak. 1,0 g (78%) $[(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{PBr}]$ vom Sdp. $45\text{--}47^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ Torr}$ über ($\delta^1\text{H}$: -2,75 ppm, Dublett $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 15,0 Hz, -3,15 ppm, Dublett $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 7,5 Hz; $\delta^{31}\text{P}$: -164 ppm, Lit.: ⁶⁵) -165 ppm). In der Falle wurden 0,8 g (83%) $(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ (NMR-spektroskopische Daten identisch mit denen unter a) aufgeführten) nachgewiesen.

Eine der Reaktionslösung entnommene, bei -20°C gehaltene Probe wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Ein nicht aufgelöster Signalberg, von -5 bis -52 ppm ging beim langsamen Erwärmen von -20°C bis $+30^\circ\text{C}$ über in drei voneinander getrennte Signale bei -35,5, -46,8 und -52,0 ppm (Intensitätsverhältnis: 1:1:7)

6. Reaktion von 2-[N-(Trimethylsilyl)methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidin mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin

Zu 2,4 ml $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ (2,75 g; 2 mmol) tropften unter Rühren und Wasserkühlung 1,2 ml $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}$ (1,6 g; 12,2 mmol). Zur NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion wurde nach 1/2 stdg. Rühren eine Probe der klaren Reaktionslösung entnommen. Es wurden folgende Verbindungen identifiziert:

1) $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^1\text{H}$: -0,21 ppm, -2,51 ppm, -2,55 ppm, -3,04 ppm; $\delta^{11}\text{B}$: -28,2 ppm; die Daten sind

identisch mit den auf S.9 für 11 beschriebenen.

2) $(\text{-CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{PCl}$ ($\delta^1\text{H}$: -2,67 ppm, Dublett, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 15,5 Hz, -3,23 ppm, Dublett, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: -2 Hz; Lit.: ⁶⁵⁾ -2,10 ppm, Dublett $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 15,0 Hz -2,4 ppm, Dublett $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 7,5 Hz (Benzol) TMS); $\delta^{31}\text{P}$: -162,0 ppm, Lit.: ¹³⁷⁾ -166,3 ppm.

3) $(\text{-CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P-NCH}_3\text{-Si(CH}_3)_3$ (NMR-Daten identisch mit denen des eingesetzten Produktes, vgl. auch Versuch 5b).

4) $(\text{-CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}$ ($\delta^1\text{H}$: -2,51 ppm, -3,04 ppm, Lit.: ¹²⁸⁾ -2,43 ppm, -3,02 ppm; $\delta^{11}\text{B}$: -27,2 ppm, Lit. ¹⁶⁾ -27,6 ppm.

Aus der Integration der Signalflächen ergibt sich folgendes abgeschätztes Molverhältnis: 1):2):3):4)/ wie 2:2:0,5:0,5.

Die Destillation im Hochvak. erbrachte keine befriedigende Trennung des Gemisches. Es destillierten bei Sdp. 33-36°C/10⁻²Torr 1,2 g einer Flüssigkeit, die aus 1) und 3) im Molverhältnis 4:0,8 und bei Sdp. 53⁰-59°C/10⁻²Torr 1,7 g flüssiger, viskoser Reaktionsprodukte, die aus 2) und 4) im Molverhältnis 4:0,6 bestanden. Die Zuordnung erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch.

7. [N-(Diphenylphosphino)methylamino]diphenylboran 14a

5,75 ml $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-NCH}_3\text{-Si(CH}_3)_2$ 13 (6,0 g; 20,9 mmol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , versetzte man unter Rühren bei Raumtemperatur langsam mit 2,93 ml $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBR}$ (5,13 g; 20,9 mmol), wobei sich die Lösung auf 45°C erwärmte. Nach 2 stdg. Rühren wurde auf die Hälfte eingeeengt und die Lösung auf -20°C gekühlt. Nach 6 Std. kristallisierte das Produkt in langen, farblosen Nadeln, die bei 0°C durch eine G-3-Umkehrfritte vom Gelösten getrennt, mit 1 ml CH_2Cl_2 gewaschen und am Hochvak. getrocknet wurden. Auf diese Weise wurden 5,5 g (70%) und nach Einengen der Mutterlauge weitere 1,0 g (12,5%) 14a vom Fp. 85-86°C isoliert. ¹H- und ¹¹B-NMR-spektroskopisch konnten in der Waschlösung und den Filtraten geringe Mengen der beiden Ausgangsprodukte nachgewiesen werden.

$C_{25}H_{23}BNP$ (379,25)

Ber. C 79,18 H 6,11 B 2,85 N 3,69

Gef. C 78,50 H 6,13 B 2,54 N 3,78

Mol.-Masse 364 (kryoskop. in Benzol)

8. [N-(Diphenylphosphino)methylamino]dialkylborane am
Beispiel von $\underline{\underline{14d}}$

a. Zu 5,75 ml $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ $\underline{\underline{13}}$ (6,0 g; 20,9 mmol) tropften unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 2,0 ml $(CH_3)_2BBr$ (2,5 g; 21 mmol). Die zunächst trübe Lösung färbte sich unter Erwärmen auf 70-80°C schwach gelb und wurde 1 Std. unter Rückfluß erhitzt (Innentemperatur 80°C). Danach destillierten bei Sdp. 80°C/720 Torr 2,9 g (91%) $(CH_3)_3SiBr^*$, im Hochvak. bei Sdp. 119°C/10⁻²Torr 0,4 g (6%) $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ und bei 135-37°C/10⁻² Torr 4,8 g Produkt (91%) als schwach gelbe, klare, sehr viskose Flüssigkeit.

Tab. Zusammenfassung der nach a) dargestellten [(Diphenylphosphino)methylamino]dialkylborane, $(C_6H_5)_2P-NCH_3-BR_2$:

Vers.	Substrat (ml;g;mmol)	R_2BX (ml;g;mmol)	Bedingungen	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)
9	$\underline{\underline{13}}$ (5,7;6,0;20,9)	$(CH_3)_2BBr$ (2,0;2,5;20,9)	25°C/80°C	91	135-37/10 ⁻²
10	$\underline{\underline{13}}$ (5,2;5,4;18,8)	$(C_2H_5)_2BCl$ (2,2;1,9;18,8)	25°C/65°C	77	141/5·10 ⁻²
11	$\underline{\underline{13}}$ (5,7;6,0;20,9)	$(C_4H_9)_2BCl$ (3,4;20,9)	25°C/80°C	67	153/10 ⁻²

Die Verbindungen kristallisierten auch beim Abkühlen auf -20°C nicht aus, sondern erstarrten glasartig.

*) Die ¹H-NMR-spektroskopische Überprüfung des Destillats zeigte Spuren von $(CH_3)_2BBr$.

Tab. Analytische Daten

Verbindung Nr.:	Ber. Gef.	C	H	B	N	Mol.- Masse a)
$(C_6H_5)_2P-NCH_3-B(CH_3)_2$ <u>14d</u>	70,62 70,21	7,51 7,34	4,24 4,10	5,49 5,27	255,11 264	
$(C_6H_5)_2P-NCH_3-B(C_2H_5)_2$ <u>14c</u>	71,11 71,47	8,19 8,20	3,82 3,75	4,95 5,13	283,17 284	
$(C_6H_5)_2P-NCH_3-B(C_4H_9)_2$ <u>14b</u>	74,35 72,98	9,21 9,36	3,19 3,02	4,13 4,88	339,27 334	

a) gemessen kryoskop. in Benzol

b. 4,0 g $(C_6H_5)_2P(S)-NCH_3-B(CH_3)_2$ 36 (14 mmol), gelöst in 25 ml Benzol, wurden mit 2,8 g $(C_4H_9)_3P$ (14 mmol) umgesetzt. Nach 30 min. Erhitzen unter Rückfluß destillierten nach Verjagen des Lösungsmittels und nicht umgesetztem $(C_4H_9)_3P$ im Hochvak. bei Sdp. $137-40^\circ C/10^{-2}$ Torr 1,9 g (47,5 %) 14d. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen des nach a. dargestellten Produktes überein. Im Rückstand wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur das entsprechende Phosphinsulfid ($\delta^{31}P$: -49,5 ppm, Lit.: ¹³⁷⁾ -48,0 ppm) und das geschwefelte Ausgangsprodukt ($\delta^{31}P$: -69,3 ppm, identisch mit authentischer Probe; vgl. Kap.B.VI.2.3.) nachgewiesen.

12. Bis-[N-(dimethylboryl)methylamino]-phenylphosphin

4,0 g $C_6H_5P[NCH_3-Si(CH_3)_3]_2$ 15 (13,0 mmol), gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 , wurden bei $0^\circ C$ unter Rühren tropfenweise mit 2,5 ml $(CH_3)_2BBr$ (3,14 g; 26,0 mmol) versetzt. Erst nach Auftauen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht war die Umsetzung quantitativ (1H -NMR-Kontrolle der Reaktion). $(CH_3)_3SiBr$ und das Lösungsmittel wurden danach im Vak. bei Raumtemperatur verjagt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation im Hochvak. erhielt man 2,9 g (90%) 16 als schwach gelbliche, viskose Flüssigkeit vom Sdp. $115^\circ C/0,1$ Torr. Die 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstands (ca. 0,3 g)

bestätigte das Vorliegen des unter Kap. IV.2. S. 72 beschriebenen Ausgangsproduktes 15 ($\delta^1\text{H}$: -0,20 ppm_D, $^4\text{J}_{\text{PH}}$: 1,6 Hz, -2,52 ppm_D, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 4,3 Hz, -7,25 ppm_M, $\delta^{31}\text{P}$: -75,0 ppm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_2\text{P}$ (247,93)

Ber. C 58,14 H 9,35 B 8,72 N 11,30

Gef.* C 54,52 H 8,80 B 8,47 N 9,98

Mol.-Masse 248 (massenspektrom.)

13. Reaktion von Bis-[N-(trimethylsilyl)methylamino]phenylphosphin 15 mit 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)-diboran-4 17

6,5 ml $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 15 (6,1 g; 19,7 mmol) in 40 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 3,5 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ (19,7 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Es entstand ein trübes Gemisch, das auf 100°C erhitzt wurde, wobei über eine aufgesetzte Destillationsbrücke innerhalb von 6 Stdn. 1,2 g (28%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ($\delta^1\text{H}$: -0,35 ppm; authentische Probe: -0,34 ppm, CH_2Cl_2) erhalten wurden. Als kein $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mehr abdestillierte, wurde alles Flüchtige im Vakuum verjagt und bei der anschließenden fraktionierten Destillation im Hochvak. eine Fraktion vom Sdp. 102-109°C/10⁻² Torr (2,1 g) aufgefangen, die zu 70% aus 15 bestand (identifiziert durch ^1H -NMR-Spektrenvergleich) und einer weiteren Flüssigkeit ($\delta^1\text{H}$: -0,15 ppm, SiCH_3 ; -2,25 ppm, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; -2,29 ppm, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; -2,40 ppm, NCH_3 ; ungefähres Flächenverh.: 3,5:1,5:1,5:1; überlagert teilweise durch Signale von 15 und 17 $\delta^{11}\text{B}$: -34,5 bis -38,0 ppm) Bei Sdp. 115-119°C/10⁻² Torr ging eine Flüssigkeit über, die aus 20% 15 neben ca. 80% des nur spektroskopisch zugeordneten und identifizierten Silylamino)-borans 20 bestand (Ausbeute: 3,5 g). Der braune harzige Rückstand ($\delta^{31}\text{P}$: -88,3, -103,4 ppm, CH_2Cl_2) wurde nicht weiter untersucht.

*) Substanz verbrannte äußerst langsam

14. Reaktion von Bis-[N-(trimethylsilyl)methylamino]-phenylphosphin $\underline{15}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$

12,7 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \underline{15}$ (12,0 g; 38,2 mmol), gelöst in 15 ml Toluol wurden unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 9,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ (38,2 mmol) in 10 ml Toluol versetzt und drei Tage gerührt. ^1H -NMR-spektroskopisch konnte nach dieser Zeit keine signifikante Veränderung der beiden Komponenten entdeckt werden. Nach 5 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß destillierten nach Abkühlen auf 100°C 11 ml (90%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$, Sdp. $78\text{--}80^\circ\text{C}/720$ Torr ab. Das Lösungsmittel wurde im Vak. verjagt. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation im Hochvak. erhielt man 3,3 g einer Flüssigkeit vom Sdp. $85\text{--}95^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Sie zeigt neben den Resonanzsignalen für $\underline{15}$, Anteil ca. 45%, folgende Signale: $\delta^1\text{H}$: -7,40 M, -2,33 D, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 7,0 Hz, -0,30 D, $^4\text{J}_{\text{PH}}$: 1,8 Hz, Angaben in ppm; $\delta^{31}\text{P}$: -112,5 ppm. Lit.: 54) für $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$: $\delta^1\text{H}$: -7,40 M, -2,39 D, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 7,1 Hz, -0,28 D, $^4\text{J}_{\text{PH}}$: 2,0 Hz; $\delta^{31}\text{P}$: -135,0 ppm).

Die Redestillation führte zu keiner besseren Trennung. Der Rückstand warf bei weiterem Erhitzen im Hochvak. Blasen, die eine Destillation verhinderten. Nach Erkalten erstarrte die braune ölige Masse glasartig, löste sich aber gut in CH_2Cl_2 und Benzol. Aus der Lösung in CH_2Cl_2 kristallisierten bei -20°C ca. 4,3 g B,B',B"-Triphenyl-N,N',N"-trimethylborazin ($\delta^1\text{H}$: -2,47 ppm(S), -7,35 ppm(S), Werte identisch mit einer authentischen Probe). Nach dem Einengen der filtrierten Lösung erhielt man nochmals 1 g dieses Borazins. Der vollständig vom Lösungsmittel befreite Rückstand wurde NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^1\text{H}$: -2,17 ppm S, -2,87 ppm D, $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 16,0 Hz, Flächenverhältnis 1:2, $\delta^{31}\text{P}$: -84,0 ppm; $\delta^{11}\text{B}$: -38,3 ppm (breites Signal). $\delta^1\text{H}$: -2,47 ppm (wahrscheinlich Borazin s.o.) ca. 25% der Intensität der Hauptsignale.

15. Reaktion von $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ mit BCl_3 bei Raumtemperatur (Molverhältnis 1:1)

2,8 g $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (1,9 ml; 9,8 mmol) wurden in Chlorbenzol gelöst und mit der stöchiometrischen Menge BCl_3 (1,2 g) (Tropftrichter mit Kühlmanschette) versetzt. Unter Trübung erwärmte sich die Reaktionslösung auf ca. 40°C. Nach vollständiger Zugabe des Borchlorids bestätigte die 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung einer Probe der Reaktionslösung die quantitative Bildung von $(CH_3)_3SiCl$ (δ^1H : -0,30 ppm, authentische Probe: δ^1H : -0,34 ppm, CH_2Cl_2). Nach dem Verjagen alles Flüchtigen im Vakuum wurden bei der fraktionierten Destillation im Hochvak. 1,7 g (83%) $(C_6H_5)_2PCl^*$ vom Sdp. 91-94°C/10⁻²Torr erhalten. Der beim Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisierende Rückstand (0,8 g; 108%) erwies sich als B,B',B"-Trichlor-N,N',N"-trimethylborazin *28a ($\delta^{11}B$: -32,2 ppm; Lit.: 16) -31,2 ppm) und etwas $(C_6H_5)_2PCl^*$.

16. Reaktion von $(C_6H_5)_2P-NCH_3-Si(CH_3)_3$ mit BBr_3 bei -10°C (Molverhältnis 1:1)

Wie bei Versuch 15 wurden 5,0 g ^{13}C (17,4 mmol) ohne Lösungsmittel bei -10°C mit 1,7 ml BBr_3 (4,45 g; 17,4 mmol) versetzt. Ein zunächst ausfallender farbloser Niederschlag löste sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder auf. Die 1H -NMR-spektroskopische Überprüfung der Reaktionslösung zeigte die quantitative Bildung von $(CH_3)_3SiBr$ (δ^1H : -0,43 ppm, authentische Probe δ^1H : -0,48 ppm, CH_2Cl_2) an. Nach Abziehen des $(CH_3)_3SiCl$ im Vakuum destillierten bei der Fraktionierung im Hochvak. bei Sdp. 126°C/10⁻²Torr 4,2 g (91%) $(C_6H_5)_2PBr$ ($\delta^{31}P$: -72,3 ppm; Lit.: 137) -70,8 ppm) und bei Sdp. 156-58°C/10⁻²Torr 1,8 g (87%) B,B',B"-Tribrom-N,N',N"-trimethylborazin ($\delta^{11}B$: -29,8 ppm; Lit. 52) -28,7 ppm), das in der Vorlage in langen farblosen Nadeln auskristallisierte, Smp. 123°C, Lit.: 131) °C.

$^*)$ Identifizierung ^{31}P - bzw. 1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch.

17. [N-(Trimethylsilyl)methylamino]-diphenylphosphin-P-trichloroboran 29a

Zu einer Lösung von 5 ml N-[(Diphenylphosphino)methylamino]-trimethylsilan (5,22 g; 18,3 mmol) in 45 ml Hexan tropften unter Rühren bei -78°C aus einem Tropftrichter mit Trockeneiskühlmanschette 1,47 ml BCl_3 (2,21 g; 18,3 mmol). Die Reaktion verlief unter Bildung eines sehr voluminösen Niederschlags, der sich auch beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur nicht auflöste. Nach Filtrieren, Waschen mit 15 ml Hexan und Trocknen am Hochvak. erhielt man 6,5 g Addukt (88%) als farbloses feinkristallines Pulver vom Fp. 59°C , das sich in CH_2Cl_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ gut, in Hexan und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ nicht löste. Eine Probe der Substanz hatte sich nach Lösen in CH_2Cl_2 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ innerhalb von 24 Stdn. zu ca. 70% in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ ($\delta^{31}\text{P}$: $-81,4$ ppm, Lit.: ¹³⁷) $-81,5$ ppm), $(\text{ClBNCH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: $-32,5$ ppm, Lit.: ¹⁶) $-31,2$ ppm, $\delta^1\text{H}$: $-3,05$ ppm, Lit.: ⁵²) $-2,98$ ppm) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ($\delta^1\text{H}$: $-0,38$ ppm, authent. Probe: $-0,30$ ppm) zersetzt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{BCl}_3\text{NPSi}$ (404,50)

Ber. C 45,45 H 5,44 B 2,67 Cl 26,74 N 3,46

Gef. C 47,65 H 5,48 B 2,47 Cl 25,95 N 3,48

Mol.-Masse 410 (kryoskop. in Benzol)

18. Zersetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{BCl}_3)-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Eine NMR-Probe einer bei Raumtemperatur bereiteten 15 proz. Chlorbenzol-Lösung des Phosphin-Boran-Addukts 29 wurde in einen temperaturvariablen ^1H -NMR-Meßkopf gebracht. Die Zersetzung von 29a wurde bei 47°C (konstant gehalten durch Thermostatisierung) durch Änderungen der Signaliintensitäten in bestimmten Zeitintervallen verfolgt. Die relative Konzentrationsabnahme von 29a zugunsten der Zersetzungsprodukte konnte durch Integration der Signalflächen der Protonen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (A) und der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe von 29 (B) direkt abgelesen werden.

Dabei ist $c_A + c_B = c_{\text{ges.}} = 100\%$

und $\frac{c_B}{c_A + c_B} = c_{\text{rel.}} \quad (\text{von } \underline{\underline{29a}})$

t [min.]	0	0,5	1,0	1,5	3,5	5,0	10,0	15,0	20,0	60,0
C _{rel.} (%)	100	77	68	55	30	23,5	14,5	8,0	3,0	0

Auf die Berechnung von G^* wird in diesem Rahmen verzichtet, da die Zeiten nicht exakt genug gemessen wurden.

19. [N-(Dimethylphosphino)methylamino]dimethylboran 33

2,0 ml $(\text{CH}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)\text{H}$ (1,7 g; 18,7 mmol), gelöst in 40 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ wurden bei -65°C unter Rühren mit 11,9 ml einer 1,57 m LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. Zu der unter Gasentwicklung entstandenen leicht trüben Lösung des "Lithiumsalzes" $(\text{CH}_3)_2\text{P-N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ wurde die Lösung anschließend bei -70°C tropfenweise mit 1,85 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (2,26 g; 18,7 mmol) versetzt. Der zunächst gebildete Niederschlag ging beim Erwärmen auf -35°C (Innentemperatur) in Lösung. Bei 0°C fiel erneut ein Festprodukt aus, das mit einer G-3-Umkehrfritte abgetrennt und dreimal mit 10 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ gewaschen wurde. Filtrat und Waschlösung befreite man bei $20^\circ\text{C}/200$ Torr weitgehend von den Lösungsmitteln und destillierte den Rückstand bei vermindertem Druck über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne. Bei Sdp. $27^\circ\text{C}/85$ Torr gingen noch 1,4 ml Hexan über ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit einer authent. Probe), und bei Sdp. $60^\circ\text{C}/45$ Torr destillierten 2,1 ml (2,05 g; 84%) einer farblosen, sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Flüssigkeit (33), die nur durch Redestillation von Lösungsmittelspuren befreit werden konnte.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BNP}$ (130,97)

Ber. C 45,86 H 11,55 B 8,26 N 10,70

Gef. C 45,45 H 11,34 B 8,09 N 10,82

Mol.-Masse: 131 (massenspektrom.)

20. Reaktion von N,N-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphospholidino)methylamin 8 mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (Molverhältnis 1:1)

Eine Lösung von 2,5 g 8 (9,4 mmol) in 5ml Benzol wurde bei Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit 0,9 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,1 g; 9,4 mmol) versetzt. In einer NMR-spektroskopisch untersuchten Probe der Reaktionslösung konnten danach nur die Edukte nachgewiesen werden. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß (Trockeneiskühler!) lag ein Gemisch vor, dessen Komponenten an Hand der Signallagen, Intensitäten und der Kopplungskonstanten NMR-spektroskopisch identifiziert wurden. Vermessen wurde eine 40proz. Lösung in Benzol:

- a) $[(\text{-CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P}]\text{NCH}_3$ 8 $\delta^1\text{H}$: -2,08 ppm(T), $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 6,5 Hz
 -1,80 ppm(T), $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 2,3 Hz
 $\delta^{31}\text{P}$: -105,4 ppm (Lit.: vgl. Vers. 5)
- b) $(\text{-CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{PBr}$ 7 $\delta^1\text{H}$: -2,71 ppm(D), $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 15,0 Hz
 -3,35 ppm(D), $^3\text{J}_{\text{PH}}$: 7,5 Hz
 $\delta^{31}\text{P}$: -164,5 ppm (Lit.: vgl. Vers. 5)
- c) $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ 37 $\delta^1\text{H}$: -0,45 ppm, -2,80 ppm
 Lit.: ⁵²⁾-0,483 ppm, -2,85 ppm
 $\delta^{11}\text{B}$: -36,4 ppm, Lit.: -35,8 ppm
- d) $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ $\delta^1\text{H}$: -0,74 ppm, Lit.: ⁵²⁾-0,76 ppm
 $\delta^{11}\text{B}$: -86,1 ppm, Lit.: ⁵²⁾-86,5 ppm

Das Molverhältnis von a):b):c):d) ergibt sich durch Integration der Signalfächen der NCH_3 - bzw. BNCH_3 -Protonen zu 6,3:3,0:1,2:2,7 (ber: 6:3:1:3)

21. Reaktion von Bis(dimethylphosphino)methylamin $\underline{34}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (Molverhältnis 1:1)

Auf 1,8 ml $[(\text{CH}_3)_2\text{P}]_2\text{NCH}_3$ $\underline{34}$ (1,6 g; 10,7 mmol) tropfte unter Rühren bei Raumtemperatur 1 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,3 g; 10,7 mmol). Unter Erwärmen auf ca. 50-60°C bildete sich ein farbloser Niederschlag, der sich in CH_2Cl_2 , $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Hexan, Toluol, Benzol nicht und wenig in CHCl_3 sowie in Chlorbenzol löste. Die Protonenresonanzsignale konnten wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht genau zugeordnet werden. Ein Signal bei -1,2 ppm(D), $^2J_{\text{PH}}$: 7,5 Hz, Lit.:⁽¹³⁷⁾ -1,15 ppm(D), $^2J_{\text{PH}}$: 7,5 Hz könnte mit Vorbehalt dem $(\text{CH}_3)_2\text{PBr}$ zugeordnet werden. Im PCH- und im NCH-Bereich tauchen Signale mit Dublettstruktur auf, die durch Verbindungen mit tetrakoordiniertem Phosphor verursacht werden könnten. Im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennt man ein Signal bei -52 ppm und -10,0 ppm (schwach).

22. Pyrolyse von [(Dimethylphosphino)methylamino]-dimethylboran $\underline{33}$

0,5 ml $\underline{33}$ (4 mmol) wurden im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 30 min auf 100°C erhitzt. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Probe traten nach Abkühlen auf Raumtemperatur ausser den Signalen für $\underline{33}$ keine weiteren im ^1H - und im ^{11}B -NMR-Spektrum auf. Nach 10 min Erhitzen auf 140°C erschienen Resonanzsignale von Hexamethylborazin ($\delta^1\text{H}$: -0,46 und -2,78 ppm, Lit.:⁽⁵²⁾ -0,482 ppm (BCH_3) und -2,85 ppm (NCH_3) in CH_2Cl_2 , $\delta^{11}\text{B}$: -35,9 ppm, Lit.:⁽⁴¹⁾ -35,8 ppm) und von Trimethylphosphin ($\delta^1\text{H}$: -0,94 ppm(D) ($^2J_{\text{PH}}$: 2,7 Hz); Lit.:⁽¹⁴⁰⁾ -0,89 ppm(D) ($^2J_{\text{PH}}$: 2,66 Hz), $\delta^{31}\text{P}$: +60,8 ppm; Lit.:⁽¹⁴⁴⁾ +61,5 ppm) im Flächenverhältnis 1:3. Nach 60 min bei 140° war NMR-spektroskopisch (^1H , ^{11}B , ^{31}P) kein Ausgangsprodukt $\underline{33}$ mehr nachzuweisen.

23. Pyrolyse von [N-(Diphenylphosphino)methylamino]dimethyl-
boran 14d

0,5 ml 14d (2,2 mmol) wurden wie oben beschrieben, zersetzt. Selbst bei 150°C waren nach 30 min keine signifikanten Änderungen in den NMR-Spektren erkennbar. Nach 15 min bei 210°C traten im ¹H-NMR-Spektrum die Signale für Hexamethylborazin (vgl.Versuch 22) und für (C₆H₅)₂PCH₃ auf. Nach 80 min war die Zersetzung vollständig.

(C₆H₅)₂PCH₃ δ¹H: -1,48 ppm(D); (²J_{PH}: 6,0 Hz), -7,30 ppm(M);
Lit.¹⁴²; -141 ppm(D) (²J_{PH}: 6,0 Hz), -7,40 ppm(M).

δ³¹P: +26,8 ppm, Lit.:¹⁴⁴) +280 ppm

(CH₃BNCH₃)₃ δ¹H: 0,44 ppm(S); -2,80 ppm(S) Lit.: vgl.Vers.22
δ¹¹B: -36,5 ppm

24. Pyrolyse von Bis[(dimethylboryl)methylamino]phenyl-
phosphin 16

1,5 g C₆H₅P[NCH₃-B(CH₃)₂]₂ 16 (1,4 ml; 6 mmol) wurden in 20 ml o-Dichlorbenzol 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das ab 160°C (Innentemperatur) entstehende Gas kondensierte man im N₂-Strom in eine auf -78°C gekühlte Vorlage. Innerhalb 1 Std. sammelten sich ca. 0,3 g (90%) einer bei -20°C siedenden Flüssigkeit, die mit 1ml entsprechend vorgekühlten CH₂Cl₂ überschichtet und ¹¹B-NMR-spektroskopisch als B(CH₃)₃ identifiziert wurde: δ¹¹B: -86,8 ppm; B(CH₃)₃ Lit.:⁵²) δ¹¹B: -86,5 ppm. Der sehr viskose Rückstand wurde in CH₂Cl₂ gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht:

δ ¹ H: -0,52 ppmS	Zuordnung: -BCH ₃	Integral: 1,7
-2,60 " D	" " -NCH ₃	" " 7,1 ³ J _{PH} : 5,9 Hz
-7,30 " M	" " -PC ₆ H ₅	" " 6,2

δ¹¹B: -34,6 ppm

δ³¹P: -109,4 ppm

C.3.6 Beschreibung der Versuche zu B.VI.3

Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen dienten folgende ohne weitere Reinigung eingesetzte Handelspräparate:

BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , NH_3 , CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, LiC_4H_9 in n-Hexan, CH_3Br , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, P(S)Cl_3 , $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Nach Literaturvorschriften erhielt man $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ¹²⁴, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3]_3\text{B}$ ³⁶, $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ¹⁴³, $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ ¹⁴⁴, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ ¹⁴, $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}$ ¹²⁸, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ ¹²⁷, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ²⁴, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁶⁰, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)NHCH}_3$ ¹³⁴, $(-\text{CH}_2\text{-NCH}_3)_2\text{P(S)-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁶⁷, $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)-NH}_2$ ¹⁴⁵ und analog $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)-NHCH}_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)Cl}$ ¹⁴⁶.

1) Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)Cl}$:

5 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ (5.88 g, 24.6 mmol) versetzte man mit 6.2 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)Cl}$ (24.6 mmol); die Verbindungen mischten sich nicht. Bei 100° erfolgte Homogenisierung. Bei 80° destillierte kein $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (Sdp. 57°) ab; während 4 stdg. Erhitzen auf 130° sammelten sich wenige Tropfen $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in der Vorlage an; bei der weiteren Destillation i.Vak. (10^{-2} Torr) kondensierten diese einschließ- lich von sehr wenig B-Triäthylborazin, identifiziert durch $\delta^{11}\text{B}$ -36.5 ppm⁵², in einer auf -196° gekühlten Vorlage. Neben dem Silylaminoboran, Sdp. 10^{-2} 54°, $\delta^{11}\text{B}$ -52.5 ppm gingen bei Sdp. 10^{-3} 120° 5.7 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)Cl}$ über.

2) Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$:

Wie unter 6) erhitzte man 4,04 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (23.6 mmol) mit 5.87 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$. Nach 30 stdg. Erhitzen auf 180° trennte sich das Gemisch bei Raumtemperatur wieder in zwei flüssige Phasen. Die leichtere enthielt wenig ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifiziertes B-Triäthyl-N-trimethylborazin ($\delta^{11}\text{B}$: -36.2 ppm, Lit. ¹⁶⁾ -36.6 ppm) neben dem Silylaminoboran ($\delta^{11}\text{B}$: -52,4 ppm)

3) Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$:

Eine Mischung von 4.85 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 2.19 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (je 28.3 mmol) wurden im Bombenrohr 48 Stdn. auf 170° erhitzt. Aus der bräunlich gefärbten Reaktionsmischung bildeten sich beim Abkühlen geringe Mengen federförmiger Kristalle. Die destillative Aufarbeitung führte zu 4 Fraktionen, die kernresonanzspektroskopisch untersucht wurden. Eine Auftrennung in reine Verbindungen war nicht möglich.

1. Fraktion: bei Raumtemperatur i. Hochvak. flüchtig

und bei -196° kondensiert. Ausbeute: 3.5 g

$\delta^{11}\text{B}$: a) -86.7, b) -53.8, c) 35.5 ppm,

$\delta^1\text{H}$: d) -0.35, a) b) c) -0.87 (breit), b) -0.03

b) -2.62, c) -2.72 ppm

Das Verhältnis $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} : \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ betrug 3:1

2. Fraktion: Sdp. $10^{-2}/40-64^\circ$, Hauptteil bei 43° , Ausbeute: 1.2 g

$\delta^{11}\text{B}$: b) -52.6, c) -35.8 ppm

$\delta^{31}\text{P}$: e) -67,5, f) -37,8, ?) -56.3 ppm

$\delta^1\text{H}$: b) -0,25, -0.90, -2.70 ppm, c) -1.0, -2,9 ppm,

e) -2.3 (Dublett J_{PCH} 13.0 Hz),

f) -2.0 ppm (Dublett, J_{PCH} 12.8 Hz).

(Multiplett um -1.6 ppm)

3. Fraktion: Sdp. $10^{-2}/65-95^{\circ}$, Hauptteil bei 82° , Ausb.: 0.6 g

$\delta^{11}\text{B}$: g) -53.1, c) -35.5; ?) 0 ppm

$\delta^{31}\text{P}$: g) -66.5, f) -58.0 ppm

$\delta^1\text{H}$: g) -1.00 (Multipllett), -1.96 (Dublett),
 J_{PCH} 13.0 Hz), -3.00 (Dublett, J_{PNCH} 12.5 Hz),
 c) 1.05 (Multipllett), -2.9 ppm,
 f) -2.0 ppm (Dublett, J_{PCH} 12.8 Hz),
 -1.6 (Multipllett).

4. Fraktion: Sdp. 10^{-2} $96-125^{\circ}$, Hauptteil 122° , Ausb.: 1.1 g

$\delta^{11}\text{B}$: g) -53.3, c) -36.3, ?) $\pm$ 0 ppm

$\delta^{31}\text{P}$: g) -66.3, f) -58.7 ppm

$\delta^1\text{H}$: g) -1.0, -1.92 D, -3.9 D ppm
 f) -2.0, um -1.6 ppm Multipllett
 c) -1.05, -2.9 ppm.

Es bedeuten a) $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, c)
 c) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$, d) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, e) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$,
 f) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{C}_2\text{H}_5$, g) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

4. Reaktion von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3]_3\text{B}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ (Molver-
 hältnis 1:3)

1.5 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3]_3\text{B}$ (4,75 mmol) und 1,72 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$
 (14,5 mmol) wurden 5 Std. unter Rückfluß gekocht. Während
 dieser Zeit sank die Siedetemperatur der Reaktionslösung von
 110° auf 68°C . Die anschließende Destillation bis 100°C er-
 brachte nur wenige Tropfen (0,1 g) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Zurück blie-
 ben die Edukte und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^1\text{H}$: -0,32,
 -2,67 D ($^3J_{\text{PNCH}}$: 14,4 Hz), -1,77 D ($^2J_{\text{PCH}}$: 12,8 Hz) ppm;
 identisch mit den Originaldaten, s. B.IV.2.5), sowie
 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3]_2\text{BCl}$ (^1H : -0,23, -2,68 ppm; Lit.:³⁶⁾ -0,21,
 -2,66 ppm). Aus den Flächenintegralen berechnete man ein Mol-
 verhältnis $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3]_3\text{B}$ zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3]_2\text{BCl}$ von 9:1.

5. [N-(Dimethylthiophosphinyl)methylamino]dimethylboran 8

a. Zu 2,53 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 6 (12,9 mmol), gelöst in 10 ml Benzol, ließ man unter Rühren bei Raumtemperatur 1,3 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,57 g, 12,1 mmol), verdünnt mit 5 ml Benzol, tropfen. Nach 3 stdg. Kochen unter Rückfluß wurden Benzol und entstandenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ abdestilliert und der viskose Rückstand i. Hochvak. fraktioniert destilliert. Bei Sdp. $82^\circ\text{C}/10^{-2}\text{Torr}$ gingen 1,8 g 8 als wasserklare, viskose Flüssigkeit über (Fp. $30-32^\circ\text{C}$). In der vorgeschalteten Kühlfalle fanden sich einige Tropfen, die sich NMR-spektroskopisch als $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -53,5 ppm; Lit. ³⁶): -52,9 ppm), und $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ($\delta^{31}\text{P}$: -67,5 ppm; Lit.: ¹³⁷): -67,8 ppm) erwiesen.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BNPS}$ (163,03)

Ber. C 36,84 H 9,28 B 6,63 N 8,59

Gef. C 37,51 H 9,23 B 6,47 N 8,83

Mol.-Masse 159 (kryoskop. in Benzol)

10. Tris-[N-(dimethylthiophosphinyl)amino]boran 11 (als weiteres Beispiel aus Tab. 4)

8,3 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 5 (46,0 mmol), gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 , wurden unter Rühren bei -60°C langsam (10 min) tropfenweise mit 3,84 g BBr_3 (1,97 ml; 15,3 mmol) versetzt. Nach Entfernen des Kühlbades rührte man bei Raumtemperatur 20 min weiter und verjagte das Lösungsmittel und gebildetes $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ anschließend i. Hochvak. Die dabei gebildeten eisblumenartigen Kristalle wurden aus warmem CH_2Cl_2 umkristallisiert, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. 4 Std. getrocknet. Ausbeute: 3,0 g (59%), Fp. $157-160^\circ\text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{BN}_3\text{P}_3\text{S}_3$ (334,53)

Ber. C 21,48 H 6,27 B 3,22 N 12,53

Gef. C 20,71 H 5,83 B 2,83 N 12,53

Mol.-Masse 335 (massenspektrom.)

Die Verbindungen 7, 9, 10, 12, 17, 18, 21, 22, 23, 24, 28, 30a, 30b, 30c, 31 wurden analog zu Versuch 5 und 10 dargestellt. Besonderheiten einiger dieser Verbindungen werden im Anschluß an Tab. 4 beschrieben.

5b. 1.95 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ (15.8 mmol) in 5 ml Benzol wurden bei 5°C mit 10.1 ml einer 1.57 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. Dabei bildete sich unter Gasentwicklung ein weißer Niederschlag. Er wurde tropfenweise unter kräftigem Rühren mit 1.41 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (15.8 mmol), verdünnt mit 2 ml Benzol, versetzt. Nach 30 min Rühren wurde vom Unlöslichen abgetrennt sowie Waschlösung und Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand destillierten 2.2 g 8 (86%) bei Sdp. $118-120^\circ\text{C}/1$ Torr, Schmp. $30-31^\circ\text{C}$.

6b. Das nach 5b in 20 ml Benzol metallierte $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NH}_2$ (5.7 g, 52.3 mmol) wurde unter kräftigem Rühren bei 0°C mit 5.05 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (52.3 mmol) umgesetzt. Nach 12 Std. filtrierte man vom Unlöslichen ab. Das Filtrat lieferte nach Entfernen der Lösungsmittel 8.3 g 7 (97%) vom Sdp. $74-78^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. 42°C . Das reine Produkt sublimierte bei $45-50^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

11b. Eine Suspension von 8,0 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{-NHCH}_3$ (32,4 mmol) in 20 ml Toluol wurde unter Rühren bei -40°C mit 37 ml einer 0,878 m CH_3Li -Lösung in Äther metalliert. Die leicht gelbe Lösung wurde nach Erwärmen auf Raumtemperatur mit 3,14 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (32,4 mmol) versetzt. Nach abfiltrieren des farblosen Niederschlages und Verjagen der flüchtigen Reaktionsprodukte im Vak. destillierten bei $175-177^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 6,6 g (70%) 17 als viskoses Öl, das unterhalb 40° zu farblosen, nadelförmigen Kristallen erstarrte.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BNPS}$ (287,17)

Ber. C 62,74 H 6,67 B 3,77 N 4,88

Gef. C 60,70 H 6,62 B 3,42 N 4,23

19b. 5.0 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{-NHCH}_3$ (27.7 mmol) wurden in 40 ml Toluol gelöst und mit 31.6 ml einer 0.878 mol. LiCH_3 -Lösung in Äther tropfenweise versetzt. In exothermer Reaktion entstanden 27.3 mmol CH_4 -Gas und eine hellbeige Suspension. Diese kühlte man auf -40° und versetzte in 30 min mit 2.66 ml ff S. 249

Tab. 4 Präparative und analytische Daten der (Thiophosphinylamino)- und (Thiophosphoryl-amino)borane über SiN-Spaltung

Versuch Nr.	Silylamin (ml; g; mmol)	Boran BXYZ (ml; g; mmol)	Bedingungen: Lsgm. Temp. (°C) * Zeit *	Ausb. (g) Sdp (%) °C/mm	Fp °C (Lsgm)
6	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 2,5; 13,8)	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,33; 1,67; 13,8)	CH_2Cl_2 , 0° 20 min, 40° 1 Std.	1,6 84/10 ⁻¹ (78)	41
7	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 3,3; 18,2)	CH_3BBr_2 (0,87; 1,69; 9,1)	CH_2Cl_2 , -78° 30 min, 25° 20 min	0,7 (47)	93-95 (CH_2Cl_2)
8	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 2,3; 11,8)	CH_3BBr_2 (0,56; 1,09; 5,9)	CH_2Cl_2 , -78° 10 min, 25° 20 min	0,57 (36)	67 (CH_2Cl_2)
9	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 2,4; 12,3)	BBr_3 (0,4; 1,06; 4,1)	CH_2Cl_2 , -60° 10 min, 25° 20 min	1,2 (78)	122 (Benzol)
10	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 8,3; 46,0)	BBr_3 (1,97; 3,84; 15,3)	CH_2Cl_2 , -60° 10 min, 25° 20 min	3,0 (59)	155-160 (CH_2Cl_2)
11	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 5,75; 18,0)	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,55; 1,93; 18,0)	o. Lsgm., 25° 20 min, 100° 2 Std.	5,0 175-177/ ₁₀ ⁻² (96)	62
12	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 2,30; 7,2)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ (0,85; ; 7,2)	o. Lsgm., 25° 20 min, 100° 1 Std.	1,9 174-177/ ₁₀ ⁻² (84)	93-100 zers (CH_2Cl_2)
13	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 3,62; 18,6)	BF_3 (Gas) (500; ; 20,5)	CH_2Cl_2 , -78° 20 min, 25° 30 min	2,7 (85)	67° zers ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Bz}$)
14	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 2,6; 13,4)	BCl_3 (1,1; 1,57; 13,4)	CH_2Cl_2 , -78° 20 min, 25° 30 min	1,4 (50)	

15	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 2,42; 12,4)	BBr_3 (1,18; 3,12; 12,4)	CH_2Cl_2 ; -78° 40 min, 2,42 15° 20 min (67)	111 zers. (Bz)
16	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 1,35; 7,45)	BCl_3 (; 0,87; 7,45)	CH_2Cl_2 ; -78° 20 min, 0,95 25° 15 min (67)	103-104 zers (Pentau)
17	$(\text{C}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (3,0; 2,37; 10,0)	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (0,97; 1,24; 10,0)	CH_2Cl_2 ; 0° 30 min, 1,45 80°, 3 Std, dann (70,5) 50 Std. bei RT	39/10-2
18	$(\text{C}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (6,0; 4,74; 20,1)	BBr_3 (1,94; 5,13; 20,1)	CH_2Cl_2 ; -78° 1 Std, 2,4 25° 2 Std,	42° zers. (CH_2Cl_2)
19	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 5,08; 20,1)	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1,94; 2,42; 20,1)	Benzol; 10° 10 min, 4,0 25° 1 Std (91)	78/10-2
20	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 7,9; 25,6)	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (2,48; 2,09; 25,6)	Benzol; 25° 30 min, 6,7 80° 1 Std (94)	104/10-2 37°
21	$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 2,2; 8,8)	$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (0,85; ; 8,8)	Benzol; 20° 20 min, 1,3 80° 30 min (67,5)	88-89°/10-2 245
22	$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (; 1,3; 5,2)	$(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}$ (0,51; 0,69; 5,2)	Benzol; 25° 80-110° 20 min o.Bz.1 Std. (30) 110 Subl.	0,45 110°/10-2 106°

Versuch Nr.	Verbindung	Ber. Gef.	C	H	B	N	X	Mol.-Masse (*) mass. spektrom.)
6a	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{BNPS}$	$\underline{7}$ 32,25 30,96	8,80 8,42	7,26 7,08	9,40 9,10			149,00 146
7	$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_2\text{BCH}_3$ $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{BN}_2\text{P}_2\text{S}_2$	$\underline{9}$ 24,81 24,28	7,78 7,61	4,47 4,34	11,57 11,51			165,04 165*
8	$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_2\text{BCH}_3$ $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{P}_2\text{S}_2$	$\underline{10}$ 31,11 31,44	7,77 7,67	4,07 3,89	10,38 10,42			269,8 270*
9a	$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3]_3\text{B}$ $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{BN}_3\text{P}_3\text{S}_3$	$\underline{12}$ 28,66 28,42	7,22 7,04	2,87 2,80	11,14 10,77			377,25 377
10	$[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}]_3\text{B}$ $\text{C}_6\text{H}_{21}\text{BN}_3\text{P}_3\text{S}_3$	$\underline{11}$ 21,50 22,69	6,30 6,86	3,22 2,83	12,50 11,50			334,52 335*
11a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BNPS}$	$\underline{17}$ 62,74 61,95	6,67 6,37	3,77 3,63	4,88 4,61			287,17 284
12	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_2\text{G}_5)_2$ $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BNPS}$	$\underline{18}$ 64,60 63,92	7,28 7,09	3,42 3,28	4,43 4,45			315,22 290
13	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BF}_2$ $\text{C}_3\text{H}_9\text{BF}_2\text{NPS}$	$\underline{21}$ 21,05 22,06	5,26 5,29	6,31 5,72	8,18 8,37			170,63 171*
14	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BCl}_2$ $\text{C}_3\text{H}_9\text{BCl}_2\text{NPS}$	$\underline{22}$ 17,68 17,18	4,42 4,36	5,29 5,15	6,87 6,42		34,86 33,91	203,5 204
15	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BBr}_2$ $\text{C}_3\text{H}_9\text{BBr}_2\text{NPS}$	$\underline{23}$ 12,35 12,32	3,08 3,16	3,69 3,39	4,80 4,80		54,54 53,63	292,5 328*

16	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{BCl}_2$ $\text{C}_2\text{H}_7\text{BCl}_2\text{NPS}$	<u>24</u>	12 65 13, 53	3 69 3, 92	5, 68 4, 55	7, 40 7, 48	37, 38 34, 60
17	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_7\text{H}_9\text{BCl}_2\text{NPS}$	<u>28</u>	17, 68 17, 44	4, 42 4, 29	5, 29 5, 13	6, 87 7, 11	34, 81 34, 38
18	$\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{BBr}_2$ $\text{CH}_3\text{BBr}_2\text{Cl}_2\text{NPS}$	<u>29</u>	3, 60 3, 18	0, 91 1, 22	3, 24 3, 01	4, 20 4, 18	21, 25(Cl) 20, 92
19a	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{BN}_3\text{PS}$	<u>30a</u>	38, 03 37, 64	9, 57 9, 33	4, 89 4, 32	19, 00 18, 62	221, 11 211
20a	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{BN}_3\text{PS}$	<u>30b</u>	47, 66 46, 74	10, 55 10, 72	3, 90 3, 94	15, 16 14, 45	277, 22 264
21	CH_3 $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \end{array}$ CH_3 $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BN}_3\text{PS}$	<u>30c</u>	38, 36 38, 44	8, 74 8, 60	4, 93 4, 73	19, 18 19, 39	219, 10
	CH_3 $\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array}) \\ \diagdown \end{array}$ CH_3 $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BN}_5\text{PS}$	<u>31</u>	39, 30 39, 39	8, 36 29	3, 93 4, 07	25, 47 25, 01	274, 80 270

Fortsetzung von Tab. 4

- a) 21 erstarrte glasartig und konnte nur aus CH_2Cl_2 umgelöst werden. Ab 90°C zersetzt sich 21 in 30 min quantitativ zu $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{F}$ ($\delta^1\text{H}$: -1,90 DD; $^2\text{J}_{\text{PCH}}$: 13,3 Hz, $^3\text{J}_{\text{FPCH}}$: 0,9 Hz; Lit.: ⁶⁸⁾ -1,87 ppm und $(\text{CH}_3\text{NBF})_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -25,3 Lit. ¹⁶⁾ -24,7 ppm)
- b) 22 läßt sich bei Raumtemperatur eine Woche unzersetzt aufbewahren. Beim Erhitzen einer Probe auf $40\text{--}50^\circ\text{C}$ konnten nach 1 Std. NMR-spektroskopisch die Zersetzungsprodukte $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ ($\delta^1\text{H}$: -2,25 ppm D, $^2\text{J}_{\text{PCH}}$: 13,2 Hz; Lit.: ⁶⁸⁾ -2,24 ppm D, $^2\text{J}_{\text{PCH}}$: 13,2 Hz; $\delta^{31}\text{P}$: -87,5 ppm, Lit.: ¹³⁷⁾ -86,6 ppm) und $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -32,0 ppm; Lit.: ⁵²⁾ -31,2 ppm) nachgewiesen werden.
- c) Bei der Aufarbeitung von 23 mußte ein Temperaturbereich von $0^\circ\text{--}15^\circ\text{C}$ eingehalten werden, da bei Raumtemperatur langsame Zersetzung in $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ und $(\text{CH}_3\text{NBBR})_3$ erfolgte. (vergl. dazu die Pyrolyse von 23, Versuch 31).
- d) 28 ist bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt haltbar. Erst nach 5 stdg. Erhitzen auf 100°C konnte $(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3$ am Rande der Erfassungsgrenze ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden ($\delta^{11}\text{B}$: -36,5 ppm; Lit.: ⁵²⁾ -35,8 ppm).
- e) 29 ist bei Raumtemperatur nicht stabil und zerfällt in 1,5 Std. in $\text{Cl}_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ($\delta^{31}\text{P}$: +15,5 ppm; Lit.: ¹³⁷⁾ +14,5 ppm) und $(\text{CH}_3\text{NBBR})_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -29,3 ppm; Lit.: ¹⁶⁾ -28,7 ppm).
- f) 30a zersetzte sich langsam beim Aufbewahren. Nach 5 Mon. bei 5°C waren im ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum die Signale für Hexamethylborazin erkennbar.
- g) Das nadelförmig kristallisierende 31 schmolz ab 106°C und konnte 12 Std. auf $200\text{--}220^\circ\text{C}$ ohne Anzeichen einer Zersetzung erhitzt werden. Nach Abkühlen kristallisierte 31 wieder aus. Die NMR-spektroskopischen Daten waren identisch mit denen des ursprünglichen Produkts.

$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (27.7 mmol). Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch 1 Std. gerührt und Leichtflüchtiges bei 0° abkondensiert. Das bei -196° aufgefangene Kondensat zeigte ^{11}B -NMR-Signale, zwei Signale bei $\delta^{11}\text{B}$: -45.1 und -78.8 ppm im Flächenverhältnis 7:1, die $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ zuzuordnen sind. ⁴¹). Den bei 20° nichtflüchtigen braunen Brei digerierte man mit 30 ml Benzol. Die Filtration lieferte ein gelbes Filtrat, das im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei -44.8 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und -55.0 ppm (30a) im Flächenverhältnis 1:2 aufwies. Nach Rückflußkochen wurden folgende ^{11}B -NMR-Signale beobachtet: -32.2 ppm $[(\text{CH}_3)_2\text{NBNC}_3]_3$, -35.5 ppm $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$, -45.1 ppm $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und -54.0 ppm (30a), die zueinander im Flächenverhältnis von 1:1:2:0,5 standen. Das Filtrat lieferte nach Entfernen von Benzol, $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ 3.1 g 30a (51%) vom Sdp. $10^{-2}/78^\circ$. Das Produkt war identisch (^1H -, ^{31}P - und ^{11}B -NMR- sowie IR-Spektrum) mit dem nach 19a erhaltenen.

20b. Wie unter 5b beschrieben, brachte man 10.0 g mit LiC_4H_9 metallisiertes $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{NHCH}_3$ (42.2 mmol) mit 4.08 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (42.2 mmol) bei 5° zur Reaktion. Danach zeigte die Lösung im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei -44.7 ppm $[(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ und -54.5 ppm (30b) im Flächenverhältnis 1:10. Die Aufarbeitung lieferte 9.5 g 30b (81%) vom Sdp. $10^{-2}/101-103^\circ$.

23 $\{\text{N}[\text{Bis}(\text{dimethylamino})\text{thiophosphoryl}]\text{methylamino}\}$ -
 $\text{bis}(\text{dimethylamino})\text{boran}$ 35a

Wie unter 5b beschrieben, tropften unter Rühren bei Raumtemperatur zu 5,0 g in 40 ml Toluol gelöstem und mit 17,6 ml der LiC_4H_9 -Lösung metallisiertem $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{S})\text{-NHCH}_3$ (27,6 mmol) 3,82 ml $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ (3,71 g; 27,6 mmol). Ohne Abtrennung des farblosen Niederschlages lieferte die Destillation im Hochvak. nach Verjagen alles Flüchtigen im Vak. bei Sdp. $140^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 5,7 g 35a (74%) als viskose Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf $+10^\circ\text{C}$ kristallisierte.

$C_9H_{27}BN_5PS$ (278,8)

Ber. C 38,80 H 9,69 B 3,89 N 25,01

Gef. C 39,40 H 9,34 B 3,89 N 24,50

24. {N-[Bis(diäthylamino)thiophosphoryl]methylamino}-
bis(dimethyl)boran 35b

Analog zu Versuch 23 setzte man 5,3 g mit LiC_4H_9 metallisiertes $[(C_2H_5)_2N]_2P(S)NHCH_3$ (22,4 mmol) mit 2,96 g $[(CH_3)_2N]_2B-Cl$ (3,04 ml; 22,4 mmol) um. Die Aufarbeitung lieferte 5,6 g (79%) 35b als wasserklare, viskose Flüssigkeit vom Sdp. $119^\circ C/10^{-2}$ Torr, Fp. $48^\circ C$. 35b ist bei $170^\circ C$ 5 Std. stabil (NMR-spektroskopische Kontrolle).

$C_{13}H_{35}BN_5PS$ (335,30)

Ber. C 46,57 H 10,52 B 3,22 N 20,89

Gef. C 46,02 H 10,22 B 3,22 N 20,56

Mol.-Masse 330 (kryoskopisch in Benzol)

25. Reaktion von $(CH_3)_2P(S)-NCH_3-Si(CH_3)_3$ mit BCl_3 (Mol-
verhältnis 2:1)

Zu einer Lösung von 1,5 g 6 (7,7 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 wurden bei $-78^\circ C$ 0,45 g BCl_3 (3,85 mmol) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 1/2 Std. gerührt, und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den Signalgruppen von $[(CH_3)_2P(S)-NCH_3]_3B$ (δ^1H : -1,97 ppm D, $^2J_{PCH}$: 12,8 Hz, -2,81 ppm D, $^3J_{PNCH}$: 12,5 Hz) fanden sich im gleichen Flächenverhältnis zwei Dubletts, die vermutlich $[(CH_3)_2P(S)-NCH_3]_2BCl$ zuzuordnen sind (δ^1H : -2,31 ppm D, $^2J_{PCH}$: 13,1 Hz, -2,98 ppm D $^3J_{PNCH}$: 12,0 Hz). Aus den Flächenverhältnissen 1:1 ermittelte man für 12:20 ein Molverhältnis von 3:2. Dieses Verhältnis blieb auch nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile erhalten. Eine Trennung gelang weder durch Sublimation noch durch Umkristallisieren.

26. Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ 5 mit BCl_3 (Molverhältnis 2:1)

2,56 g 5 (14,1 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 brachte man mit 0,82 g BCl_3 wie in Versuch 25 zur Reaktion. Es entstand ein farbloser Niederschlag der abfiltriert und in CH_2Cl_2 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurde. Er erwies sich als ein Gemisch von $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH}]_3\text{B}$ 11 ($\delta^1\text{H}$: -1,84 ppm D, $^2\text{J}_{\text{PCH}}$: 13,3 Hz) mit dem vermutlichen $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NH}_2\text{BCl}$ 19 ($\delta^1\text{H}$: -1,95 ppm D, $^2\text{J}_{\text{PCH}}$: 13,5 Hz). Die Intensitäten beider Signalgruppen verhielten sich wie 2:1, einem Molverhältnis von 3:1 entsprechend. Eine Trennung der Verbindungen 11 und 19 gelang nicht.

27. [N(Diphenylthiophosphinyl)methylamino]diphenylboran 36

Unter Rühren versetzte man 1,4 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (2,7 mmol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , mit 119 mg Schwefelblüte. In exothermer Reaktion (Temperaturanstieg bis 70°C) löste sich der Schwefel auf. Aus CH_2Cl_2 umkristallisiert, ließen sich 0,9 g (59%) 36 vom Fp. 104°C isolieren.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{BNPS}$ (411,31)

Ber. C 73,01 H 5,64 B 2,63 N 3,41

Gef. C 72,12 H 5,61 B 2,10 N 3,26

Analog wurde erhalten:

28. Bis-[N-(dimethylboryl)methylamino]phenylphosphin-P-sulfid 37

Aus 2,2 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2]_2$ (8,9 mmol) und 287 mg Schwefel entstanden 1,8 g (72%) 37 vom Sdp. $137\text{-}139^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_2\text{PS}$ (279,99)

Ber. C 51,48 H 8,28 B 7,72 N 10,01

Gef. C 48,94 H 7,87 B 7,46 N 9,81

Ebenso erhielt man 17 durch 1 stdg. Erhitzen von 2,4 g (9,3 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ mit 300 mg Schwefel auf 80°C .

Sdp. 175-178°C/10⁻³Torr. Ausb. 2,5 g (93%), sowie 18 aus 1,54 g (C₆H₅)₂P-NCH₃-B(CH₃)₂ (5,4 mmol) und 174 mg Schwefel, Ab. 1,6 g (94%), Sdp. 178-180°C/10⁻²Torr.

2. Reaktion von C₆H₅P(S)(NHCH₃)₂ mit (CH₃)₂B-SCH₃ (Molverhältnis 1:2)

Eine Mischung von 2,0 g C₆H₅P(S)(NHCH₃)₂ (10,0 mmol) und 2,2 ml (CH₃)₂B-SCH₃ (1,8 g; 20,0 mmol) wurden unter Rühren 50 Std. unter Rückfluß gekocht. Dabei fügte man während dieser Zeit portionsweise (dreimal ca. 0,6 ml) Borylmercaptopan (CH₃)₂B-SCH₃ hinzu. Nach Abziehen des sehr flüchtigen Borylmercaptopans, das nicht umgesetzt war, destillierte man über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne im Hochvak. 0,8 g einer viskosen, leicht gelb gefärbten Flüssigkeit vom Sdp. 109-110°C/2.10⁻²Torr. Laut ¹H-NMR-Spektrum handelte es sich nicht um ein einheitliches Produkt. Im Bereich der NCH₃-Protonen konnte man neben den Signalen für das mono- und das disubstituierte Produkt auch Signale für P-SCH₃-Gruppierungen entdecken. Eine Trennung des Substanzgemisches durch Redestillation gelang nicht. Die Zuordnung der Signale für die P-N-B-- Kette geschah durch Spektrenvergleich.

30. Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NHCH}_3$ mit BBr_3 (Molverhältnis 1:1)

Zu 6,3 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NHCH}_3$ (51 mmol), gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 , tropften 5 ml BBr_3 (51 mmol), wobei sich die Lösung bis zum Sieden des CH_2Cl_2 erwärmte. HBr-Entwicklung wurde nicht beobachtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvak., wurden bei $35^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 7,5 g (85%) $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ ($\delta^{31}\text{P}$: -68,5 ppm, Lit.: ¹³⁷) -67,8 ppm) isoliert, das bei Raumtemperatur auskristallisierte. Bei $50^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimierten farblose Kristallnadeln, die ^{11}B -NMR-spektroskopisch aus $(\text{CH}_3\text{NBBr})_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -31,0 ppm, Lit.: ⁴⁶) -28,7 ppm) bestanden, Ausb. 5,1 g (83%).

31. Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ 8

1,3 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ 8 (8,0 mmol) wurde 3 Std. auf 100°C erhitzt. Alle 60 min wurde das ^{11}B -NMR-Spektrum gemessen. Es zeigten sich keine Veränderungen oder neue ^{11}B -NMR-Signale, auch nicht nach 3 Std. bei 140°C . Nach 3 stdg. Erhitzen auf 180°C trat neben dem Signal für 8 auch das von $(\text{CH}_3\text{NBCH}_3)_3$ (25%) ($\delta^{11}\text{B}$: -36,2 ppm, Lit.: ⁵²) -35,8 ppm) auf. Nach 1 1/2 Std. bei 210°C waren bereits (abgeschätzt an Hand der Signalf Flächen) 95% von 8 zersetzt. Nach 2 Std. bei 210°C war ^{11}B -NMR-spektroskopisch kein 8 mehr nachzuweisen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum trat nur ein Signal bei -59,5 ppm auf. $(\text{CH}_3)_3\text{PS}$ (Lit.: ¹³⁷) -59,1 ppm).

32. Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{-NCH}_3\text{-BBr}_2$ 23

1,4 g 23 (4,8 mmol) wurden 4 Std. auf $45\text{--}55^\circ\text{C}$ erhitzt. Danach konnten 0,8 g $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{Br}$ (96%) ($\delta^{31}\text{P}$: -68,3 ppm, Lit.: ¹³⁷) -67,8 ppm) vom Sdp. $35\text{--}37^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr abdestilliert werden. Im Rückstand ließ sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch nur $(\text{CH}_3\text{NBBr})_3$ ($\delta^{11}\text{B}$: -30,2 ppm, Lit.: ⁴⁶) -28,7 ppm) nachweisen.

C.3.7

Beschreibung der Versuche zu B.VII.3

Folgende Verbindungen standen als Handelspräparate zur Verfügung: LiC_4H_9 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 . Nach Literaturvorschriften erhielt man $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}^{124)}$, $(-\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}^{128)}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BBr}^{147)}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P(0)NHCH}_3^{66)}$, $\text{Cl}_2\text{P(0)NHCH}_3^{148)}$, $\text{Cl}_2\text{P(0)-NCH}_3\text{-Si(CH}_3)_3^{66)}$ und $\text{Cl}_2\text{P(0)-NH-Si(CH}_3)_3^{78)}$.

1. [N-(Dichlorphosphoryl)methylamino]dimethylboran, 2

1,8 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (2,25 g; 20,4 mmol) tropften langsam unter Rühren bei Raumtemperatur in eine Lösung von 3,5 ml $\text{Cl}_2\text{P(0)-NCH}_3\text{-Si(CH}_3)_3$ 1 (4,5 g; 20,4 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 . Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde noch 2 Std. zum Sieden erhitzt (Trockeneiskühler), über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und im Vak. alles Flüchtige abgezogen. Bei $54^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr destillierten über eine 10 cm-Silbermantel-Vigreux-Kolonne 2,3 g (62,5 %) 2 als eine leicht bewegliche, rotbraune und sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Bei Sdp. $67\text{--}68^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr konnten 1,1 ml 1 (31 %) (Identifizierung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch) zurückgewonnen werden.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{BCl}_2\text{NOP}$ (187,69)

Ber. C 19,21 H 4,80 B 5,76 N 7,46 Cl 37,84

Gef. C 18,41 H 4,63 B 5,26 N 7,32 Cl 37,12

Analog wurden dargestellt: [N-(Dichlorphosphoryl)methylamino]bis-(dimethylamino)boran 3, 2-[N-Dichlorphosphoryl-methylamino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 4, N-[Bis-(dimethylamino)phosphoryl]methylamino dimethylboran 2 und Tris[N-(dichlorphosphoryl)amino]boran 7.

Tab. Präparative und analytische Daten von (Phosphoryl-
amino)boranen (3, 4, 7, 9)

Versuch Nr.	Silylamin (ml;g;mmol)	Boran R ₂ BX (ml;g;mmol)	Bedingungen (Lsgm., °C, Zeit)	Ausb. Sdp. (g) °C/mm	Fp. °C
2	<u>1</u> (5,1;6,6;30)	[(CH ₃) ₂ N] ₂ BBr (4,7;5,4;30)	CH ₂ Cl ₂ , 25 20min, 60 1h 95	7,0	
3	<u>1</u> (7,0;9,0;41)	(-CH ₂ NCH ₃) ₂ BCl (4,7;5,4;41)	CH ₂ Cl ₂ , 25 1h 71	3,1	112- 114 (CH ₂ Cl ₂)
4a	<u>8</u> (;2,3;9,2)	(CH ₃) ₂ BBr (0,83;1,16;9,2)	Toluol, -50 15min; 30min, 80 100-110°	1,6 75° ₁₀ -2	
5	Cl ₂ P(O)-NH-Si(CH ₃) ₃ (;2,2;10,7)	BBr ₃ (0,34;0,89;3,6)	CH ₂ Cl ₂ ; -20 15min; 25 1h 58	0,85	174- 176 (CH ₂ Cl ₂)

Vers. Nr.	Verbdg. Nr.	Ber. Gef.	C	H	B	N	Mol.- Masse
2	C ₅ H ₁₅ BN ₃ Cl ₂ OP <u>3</u>	24,42 25,45	6,15 6,45	4,40 4,09	17,09 17,36	245,89 239	
3	C ₅ H ₁₃ BCl ₂ N ₃ PO <u>4</u>	24,63 24,25	5,37 5,86	4,43 4,53	17,23 16,78	243,87 * 243/486	
4a	C ₇ H ₂₁ BN ₃ PO <u>2</u>	41,00 41,65	10,25 11,08	5,27 5,01	20,50 20,24	205,08 205 [*] /265	
5	H ₃ BCl ₆ N ₃ O ₃ P ₃ <u>7</u>	51,95 ^{**} 50,87	0,74 0,64	2,64 2,50	10,26 9,22		

g: [(CH₃)₂N]₂P(O)-NCH₃-Si(CH₃)₃, ^{*}) massenspektrom. ^{**}) Cl

8: [(CH₃)₂N]₂P(O)-NCH₃-Si(CH₃)₃, *) massenspektrom. **) Cl

6. [N-(Dichlorphosphoryl)methylamino]dichlorboran 13

6 ml $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_3$ (9 g; 60,7 mmol) in 12 ml CH_2Cl_2 versetzte man bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 4,8 ml BCl_3 (7,1 g; 60,7 mmol) (auf -10°C gekühlt). Beim Erwärmen löste sich der farblose Niederschlag auf. Nach 3 stdg. Erhitzen zum Sieden entwickelte sich HCl -Gas; danach wurden 9 ml CH_2Cl_2 abdestilliert und der flüssige Rückstand auf -20°C gekühlt. Der entstandene farblose Kristallbrei wurde abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvak. 4 Std. getrocknet. Ausbeute: 10,5 g (75,5 %) 13, Fp. $94-96^\circ\text{C}$, zers.

$\text{C}_1\text{H}_3\text{BCl}_4\text{NOP}$ (228,64)

Ber. C 5,25 H 1,32 B 4,73 N 6,13 Cl 62,03

Gef. C 5,56 H 1,51 B 4,61 N 6,28 Cl 61,85

Mol.-Masse 227 (massenspektrom., ^{11}B und ^{35}Cl)

350 (kryoskop. in Benzol)

7. [N-Dichlorphosphoryl)methylamino]dibromboran 14

6 ml $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHCH}_3$ (9 g; 60,7 mmol) in 8 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise mit 5,8 ml BBr_3 (15,1 g; 60,7 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung erwärmte sich unter heftiger Gasentwicklung (HBr). Nach 4 stdg. Erhitzen erhielt man bei Aufarbeitung wie bei Versuch 6 16,6 g 14 (86 %), Fp. $116-118^\circ\text{C}$ (CH_2Cl_2).

$\text{C}_1\text{H}_3\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{NOP}$ (317,54)

Ber. C 3,78 H 0,95 B 3,41 N 4,41 Cl 22,33 Br 50,33

Gef. C 3,78 H 1,24 B 3,29 N 4,35 Cl 22,90 Br 51,30

Mol.-Masse 317 (massenspektrom. ^{11}B , ^{35}Cl und ^{81}Br)

8. N-[Bis-(dimethylamino)phosphoryl)methylamino bis(dimethylamino)boran 10

5,0 ml $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}(\text{O})\text{-NHCH}_3$ (5,5 g; 33,4 mmol) in 25 ml Benzol wurden bei Raumtemperatur mit 21,3 ml einer 1,57 m LiC_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. Die Suspension wurde darauf trop-

fenweise mit 4,6 ml $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ (4,5 g; 33,4 mmol) in 10 ml Benzol versetzt. Dabei löste sich der Niederschlag unter Erwärmung auf. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemperatur befreite man die Lösung im Vak. vom Flüchtigen und destillierte ohne Abtrennung vom LiCl aus der Suspension 5,5 g (62,5 %) $\frac{10}{\pm 2}$ als leicht gelbe, viskose Flüssigkeit vom Sdp. $95^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr ab.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{BN}_5\text{PO}$ (263,13)

Ber. C 41,08 H 10,34 B 4,11 N 26,62

Gef. C 40,57 H 10,22 B 4,57 N 26,47

Mol.-Masse 268 (kryoskop. in Benzol)

4b. Wie bei Versuch 8 wurden 33,4 mmol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P(=O)-NHCH}_3$ in Toluol mit 21,3 ml LiC_4H_9 metalliert und bei -30°C mit 3,2 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (4,05 g; 33,4 mmol) versetzt. Nach 30 min Erhitzen auf 40°C erbrachte die Aufarbeitung 3,6 g $\frac{9}{\pm 2}$ (52,5 %) als klare Flüssigkeit vom Sdp. $75^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, die z.T. auskristallisierte. Die spektroskopischen Daten waren mit denen *des* nach 4a dargestellten $\frac{9}{\pm 2}$ identisch.

Dank

Für die Aufnahme vieler ^1H -NMR-Spektren, insbesondere für ihre Geduld bei Hoch- und Tieftemperaturmessungen, möchte ich mich bei Frau H.Noßmann und Fräulein G.Bienlein bedanken.

Mein Dank gilt auch Frau Hanatschek für die Aufnahme zahlreicher IR-Spektren, Herrn Dr. Bachhuber und Frau D.Ewald, sowie Herrn U.Türk für die Aufnahme der Massen- und ^{31}P -NMR-Spektren.

Für die Durchführung von N- und C-, H-Analysen der z.T. schwierig zu behandelnden Verbindungen bin ich Frau E.Moser und Herrn G.Schönauer zu Dank verpflichtet.

Für die Anfertigung und Instandhaltung zahlreicher Glasgeräte, sowie für die Beratung bei glastechnischen Problemen sei den Herren A.Ochs und D.Lenke besonders gedankt.

Besonderer Dank gebührt meinen Kollegen Dr.G.Schmidt-Sudhoff, Dr.B.Wrackmeyer, Dipl.-Chem.R.Götze und Dipl.-Chem.H.Fußstetter für die oft mühevollen Aufnahme der ^{11}B - und ^{14}C -Spektren.

Für die aufgeschlossene Zusammenarbeit bei der Darstellung von (Thiophosphorylamino)silanen und (Thiophosphorylamino)-boranen) danke ich Herrn D.Reiner ¹⁵⁴⁾, Herrn A.Maier ¹⁵¹⁾, Herrn G.Muckle ¹⁵²⁾ und Herrn A.Sagerer.

An dieser Stelle möchte ich mich ganz besonders bei Frau Dr.K.Jonas für die anregenden Diskussionen und ihren Einsatz bei der Darstellung der ersten asymmetrischen Diborylamine bedanken.

Nicht zuletzt aber sei den Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre Unterstützung durch Diskussionen und Überlassung von Chemikalien gedankt.

D. Anhang

Aktivierungsenergien für die Rotation um die BN-Bindungs- achse einiger N-funktioneller Aminoborane

Über die nach der Methode von GUTOWSKY und HOLM¹²³⁾ unter gewissen Annahmen vereinfachte Beziehung zwischen der mittleren Lebensdauer τ der beiden Zustände A und B zweier durch Austauschvorgänge miteinander verbundener Kerne und der relativen Lage $\Delta\nu$ der chemischen Verschiebung der beiden Resonanzsignale

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_{\infty}} = \frac{1}{\left[1 - \frac{1}{2\pi^2\tau(\Delta\nu_{\infty})^2}\right]^2} \quad (1)$$

folgt im Falle der Koaleszenz der beiden Signale von A und B aus (1) die Bedingung

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{2\pi\Delta\nu_{\infty}} \quad (2)$$

Mit Hilfe von (1) und $\frac{1}{\tau} = k_1$ erhält man über die ARRHENIUS-Gleichung

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3)$$

bzw. ihre integrierte Form (4)

$$\lg k_1 = - \frac{E_a}{2,303 RT} + \lg A \quad (4)$$

die Aktivierungsenergie E_a der Rotation um die BN-Bindung aus der Steigung der Geraden (R = allgem. Gaskonst., T = abs. Temperatur, A = Aktionskonstante). In Tab. 1 sind die ermittel-

ten Aktivierungsparameter einiger N-funktioneller Amino-
borane zusammengestellt.

Tab. 1 Koaleszenztemperaturen und Aktivierungsparameter
einiger N-funktioneller Aminoborane

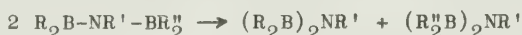
Verbindung	T_{koal} (°C)	$\Delta\nu$ (Hz)	E_a (kcal/mol)
$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	- 32,0	18,20	$7,8 \pm 0,5$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	+106,0	22,35	$12,5 \pm 1,0$
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	- 37,5	17,90	$5,7 \pm 0,5$
$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	+ 7,3	11,70	$8,3 \pm 0,5$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	- 29,0	17,10	$7,5 \pm 1,0$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$	+ 92,0	12,50	$11,7 \pm 0,5$
	+100,5	10,10	$13,5 \pm 0,5$
	- 20,0	6,70	$6,8 \pm 0,5$

E. Zusammenfassung

Zur Darstellung von N-funktionellen Aminoboranan $R_2B-NR'-Y$ mit $Y = BR_2, Si(CH_3)_3, PR_2, P(S)R_2, P(O)R_2$ dienten sieben verschiedene Reaktionstypen. Am vielseitigsten unter diesen erwies sich die bewährte Si-N-Spaltung von Silylaminen mit Borverbindungen.

1) Die Spaltung von Disilazanen mit 2-Halogen-1,3,2-Diazaborolidinen, B-Halogenborolanen und B-Halogendithiaborolanen führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden (Silylamino)-boranen. Eine weitere SiN-Spaltung ergibt symmetrisch substituierte Diborylamine, die sich durch hohe thermische Stabilität auszeichnen. Zusätzlich zu dem bekannten Abschirmungsverlust des B-Atoms durch Einführung des Silylrestes in Aminoborane beobachtet man eine weitere Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals in (Borolanylamino)silanen aufgrund der Ringspannung im Borolangerüst.

Dagegen sind asymmetrisch substituierte Diborylamine des Typs $R_2B-NR'-BR''_2$ ($R = CH_3, R'' = C_6H_5, R' = H, CH_3$) weniger stabil. Ihrer Zersetzung in Trialkylborane und Borazine ist eine Symmetrisierung nach



vorgelagert. Dieser unterliegen asymmetrische Tetraorganyldiborylamine nicht, wenn eines der B-Atome Glied eines Heterozyklus ist.

Symmetrische und asymmetrische Pseudodiborylamine (B:N-Verhältnis < 2) zersetzen sich auch bei $200^\circ C$ nicht. Verantwortlich dafür ist die gute elektronische Abschirmung am B-Atom, die, wie $\delta^{11}B$ - und $\delta^{14}N$ -Daten zeigen, Bis- und Trisaminoboranen entspricht. $\delta^{11}B$ und $\delta^{14}N$ der übrigen Diborylamine mit B:N = 2:1 weisen auf eine Schwächung der $(BN)_n$ -Wechselwirkungen im B-N-B-Gerüst hin, die einerseits durch die Konkurrenz zweier B-Atome um das freie Elektronenpaar am N-Atom, andererseits durch Verdrillungseffekte um die B-N-Bindung hervorgerufen wird.

In den BN-Ketten nähert sich $\delta^{11}\text{B}$ der endständigen $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppen dem der Tetraalkyldiborylamine. Zusammen mit $\delta^{14}\text{N}$ weisen sie auf Verdrillungseffekte um die B-N-Bindungen hin. Bessere Abschirmung der B-Atome und schlechtere der N-Atome in den BN-Ketten vom Typ 2 belegen stärkere Delokalisierung der freien N-Elektronenpaare. Gehinderte Rotation um die BN-Bindungen an den Kettenenden stützen diese Annahme

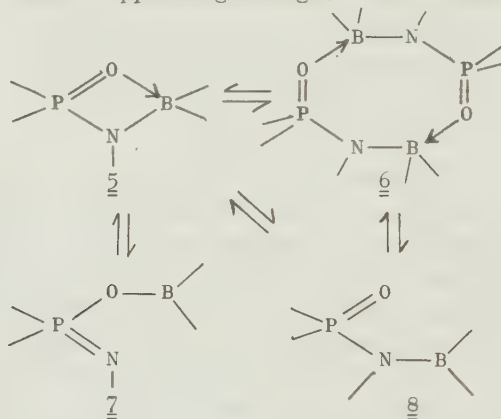
3) (Phosphinoamino)- und (Thiophosphinylamino)borane ($\text{R}_2\text{P}-\text{NR}'-\text{BR}_2''$, $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{NR}''-\text{BR}_2''$) werden nach sechs verschiedenen Verfahren dargestellt. Für präparative Zwecke sind die Umsetzungen von (Phosphinoamino)silanen und N-metallierten Aminophosphinen mit Diorganylborhalogeniden besonders geeignet. Entsprechendes gilt für die Schwefel-Homologen. Bei der SiN-Spaltung von (Phosphinoamino)silanen greift BX_3 am Phosphor unter Bildung z.T. isolierbarer Phosphin-Boran-Addukte an. Es folgt eine intramolekulare Halogensilan-Eliminierung.

Die Einführung der R_2P -Gruppe in Aminoborane des Typs $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}_2$ erbringt einen mit der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe vergleichbaren Abschirmungsverlust am B-Atom. Übereinstimmend damit wurden die ^{14}N -NMR-Signale zu tieferem Feld verschoben. Diese Daten belegen eine Schwächung der $(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen in der BN-Bindung durch den π -Akzeptorcharakter der R_2P -Gruppe. Dies gilt in noch stärkerem Maße für die $\text{X}_2\text{P}(\text{S})$ -Gruppe, insbesondere bei stark elektronegativen X. Umgekehrt erfolgt bei Einführung der R_2B -Gruppe in ein Aminophosphin bzw. Aminophosphinsulfid ein Abschirmungsverlust des P-Atoms.

Die Pyrolyse der Verbindungen mit P-N-B- und S=P-N-B-Gerüst führt quantitativ zu Borazin-Ringsystemen und Trialkylphosphinen, bzw. zu Trialkylphosphinsulfiden unter Wanderung einer Alkylgruppe vom Bor zum Phosphor. Sperrige Substituenten und elektronenschiebende Gruppen am P- und B-Atom erhöhen die Zersetzungsschwelle.

4) Verbindungen mit $\text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{B}$ -Gerüst, (Phosphorylamino)borane, resultieren bei der Umsetzung von (Phosphorylamino)silanen oder N-metallierten Phosphorylamiden mit Borhalogeniden

$R_{3-n}BX_n$. Bei wenig basischem Stickstoff erhält man sie auch aus $R_2P(O)NHCH_3$ und BX_3 unter Abspaltung von HX . Sie liegen als temperaturabhängige Monomer/Dimer-Gleichgewichte vor, in denen das Monomere sowie das Dimere tetrakordiniertes Bor aufweisen. Die Koordination erfolgt über das O-Atom (5, 6). Daneben findet man Umlagerungsprodukte im Sinne einer 1,3-Verschiebung des Borylrestes in Analogie zur prototropen 1,3-Verschiebung in phosphorhaltigen Verbindungen. Das Boryl-Tautomere 7 steht mit 8 in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht. 7 kann aus 6 und 8 entstehen. Die Lage der Gleichgewichte wird durch die B- und P-ständigen Substituenten gesteuert. Dimerisierung wird durch elektro-nenziehende Gruppen begünstigt. Die BO-Koordination nach 5

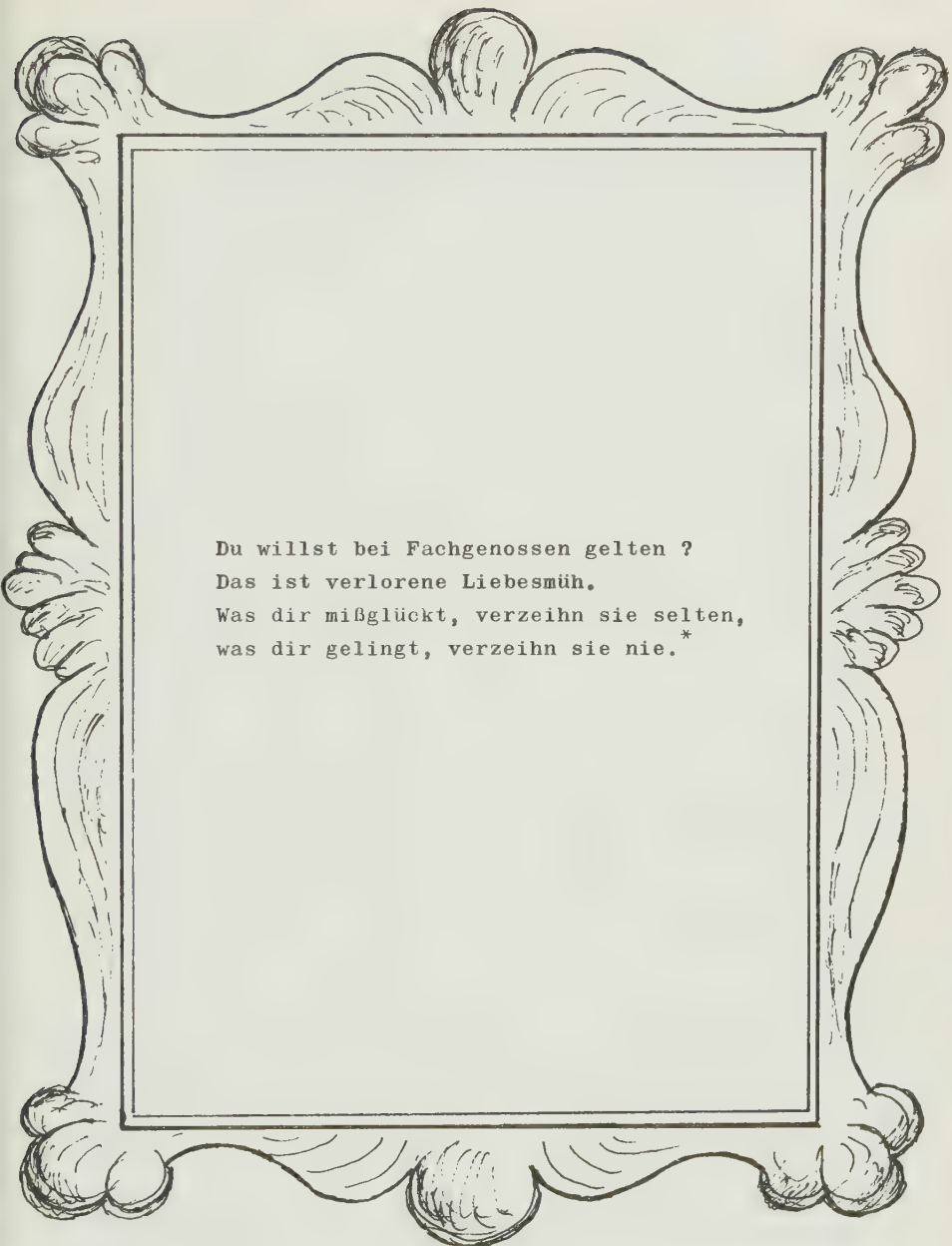


und 6 unterbindet weitgehend auch die Wanderung von Halogensubstituenten vom Bor zum Phosphor [$X_2P(O)-NR-BY_2 \rightarrow X_2P(O)Y + 1/3 (RNBX)_3$], die bei den entsprechenden Schwefelhomologen mit Bor der Koordinationszahl 3 leichter erfolgt.

5) Der Betrag der vicinalen Kopplung $^3J_{PNCH}$ in $R_2P(X)-NCH_3-Y$ hängt von den π -Akzeptoreigenschaften des Substituenten Y ab. Dabei sollte es sich um den durch π -Elektronen in der PN-Bindung vermittelten Anteil der Spin,Spin-Wechselwirkungen handeln, wenn durch den Substituenten Y die (d,p) π -Bindungsbeziehungen zwischen Phosphor und Stickstoff beeinträchtigt werden.

Die Rotationsschwelle der $B\overset{+}{N}$ -Bindung sinkt mit steigender Acidität der $X_2P(S)$ - bzw. $X_2P(O)$ -Gruppe. Parallel damit nimmt der Betrag der Fernkopplung $^4J_{PNBCH}$ ab.

Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen, daß die Einführung von Gruppen Y am N-Atom der Tetraalkylaminoborane zu N-funktionellen Aminoboranen die B-N-Bindung in der Reihe $Y = H < CH_3 < SiR_3 < PR_2 < P(S)R_2 < BR_2 < P(O)R_2$ schwächt.



Du willst bei Fachgenossen gelten ?
Das ist verlorene Liebesmüh.
Was dir mißglückt, verzeihn sie selten,
was dir gelingt, verzeihn sie nie.*

- 1) E. Wiberg, *Naturwissenschaften* 35, 182, 212 (1948)
- 2) K. Niedenzu und J.W. Dawson, *Boron-Nitrogen-Compounds*, Springer Verlag Berlin, New York 1965
- 3) A. Meller, *Organomet.Chem.Rev.* 2, 1 (1967)
- 4) H.J. Becher, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 291, 151 (1957)
- 5) A.H. Clark und G.A. Anderson, *Chem.Comm. (London)* 1969, 1082
- 6) F.B. Clippard jr. und L.S. Bartell, *Inorg.Chem.* 9, 2349 (1970)
- 7) G.J. Bullen N.H. Clark, *J.Chem.Soc. (London)A* 1970, 992
- 8) D. Imbery, A. Jaeschke, H. Friebolin, *Org.Magn.Resonance*, 2, 271 (1970)
- 9) "Pauling-Werte" nach A.L. Allred, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 17, 215 (1961)
- 10) J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, *Z.Naturf.* 2,
- 11) M. Graßberger, *Organische Borverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1971
- 12) H.J. Becher und H.T. Baechle, *Chem.Ber.* 98, 2159 (1965)
- 13) H. Nöth, *Progress in Boron Chemistry*, Bd 3, Herausgeber H. Steinberg und R.J. Brotherton, Pergamon Press, London 1970
- 14) J.C. Clardy, R. Kolpa und J.G. Verkade, *Phosphorus* 4, 145 (1974)
- 15) I. Geisler, Dissertation, Univ. Marburg 1969
- 16) B. Wrackmeyer, Dissertation, Univ. München 1973
- 17) A. Roland und W. Sundermeyer, *Z.Naturf.* 27b, 1102 (1972)
- 18) H.W. Roesky, *Chem.Ber.* 105, 1725 (1972)
- 19) H. Nöth und W. Regnet, *Advances Chem.Ser.* 42, 166 (1964)
- 20) H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J.Organomet.Chem.* 16, 357 (1969)
- 21) U. Wannagat und P. Schmidt, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.* 4, 355 (1968); U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt und M. Schulze, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 381, 288 (1971)
- 22) U. Wannagat, H. Moretto, P. Schmidt und M. Schulze, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 381, 288 (1971)
- 23) H. Bürger und F. Höfler, *Spectrochim.Acta* A26, 31 (1971)
- 24) H. Gahm, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1966
- 25) A.B. Burg und P.J. Slota jr., *J.Amer.Chem.Soc.* 80, 1107 (1958); H.H. Sisler, *Inorg.Chem.* 9, 836 (1970); H.H. Sisler und N.L. Smith, *J.Org.Chem.* 26, 4733 (1961); A.H. Cowley und R.P. Pinnell, *J.Amer.Chem.Soc.* 87, 4454 (1965)
- 26) R. Huisgen, *Angew.Chem.* 75, 604 (1963); W. Zeiß, Dissertation, Univ. München 1972
- 27) E.D. Morris, Jr. und C.E. Nordmann, *Inorg. Chem.* 8, 1672 (1969); G.W. Adamson und J.C.J. Bart, *J.Chem.Soc. (A)*, 1452 (1970)

- 28) L. Vilkov, L.S. Khaikin und V.V. Evdokimov, Zh. Struct.,Khim.,10(6),110(1969)
- 29) A. Schmidpeter, N. Schindler, Z. Anorg.Allg.Chem.362, 281(1968);A.H. Cowley, M.J.S. Dewar, W.R. Jackson und W.B. Jennings, J. Amer.Chem.Soc.92,5206(1971)
- 30) T. Reetz und B. Katlafsky, J.Amer.Chem.Soc.82,5036 (1960); siehe auch Lit.zit.25)
- 31) G.P. Schiemenz, Angew.Chem.77,1089(1965)
- 32) G.L. Kenyon und F.H. Westheimer, J.Amer.Chem.Soc.88, 3557(1966)
- 33) T.A. Siddall und W.E. Stewart, Spectrochim.Acta,24A 81(1968)
- 34) A.H. Cowley, M.J.S. Dewar, J.W. Gilje, D.W. Goodmann und J.R. Schweiger, Chem.Comm.1974,340
- 35) I. Geisler und H. Nöth, Chem.Ber.106,1943(1973)
- 36) H. Nöth und M.J.Sprague, J. Organomet.Chem.22,11(1970)
- 37) H.Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem.Ber.107,518 (1974)
- 38) A.B. Burg und R.J.Kuljian, J.Amer.Chem.Soc.72,3103(1950)
- 39) S. Sijushi und S. Witz, J.Amer.Chem.Soc.79,2447(1957)
- 40) R.L. Wells und A.L. Collins, Inorg.Chem.5,1327(1966); 7,419(1968); Inorg.Nucl.Chem.Lett.2,201(1966)
- 41) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem.Ber.99,1049(1966)
- 42) H. Nöth, Z.Naturforschg, 16b,618(1961)
- 43) R. Köster und K. Iwasaki, Advan. Chem.Ser.42,148(1964)
- 44) M.F. Lappert und M.K. Majumdar, Proc.Chem.Soc.1964,120; Advan.Chem.Ser.42,208(1964)
- 45) M.F. Lappert und G. Srivastava, Proc.Chem.Soc.1963,88
- 46) A. Finch, P.J. Gardner, J.C. Lockhardt und E.J.Pearn, J. Chem.Soc.1962,1428
- 47) H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg.Chem.3,68(1964)
- 48) O.J. Scherer, Organomet.Chem.Rev.A 3,281
- 49) H.Nöth und B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Untersuchungen
- 50) z.B. Benzilsäureumlagerung, H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie,S. Hirzel Verlag Leipzig 1963
- 51) H. Fußstetter, Diplomarbeit, Univ. München 1973
- 52) H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967
- 53) J.B. Atkinson, D.B. Clapp, C.A. Bec und B.R. Currell, J.Chem.Soc.Dalton Trans.1972,182
- 54) W. Tinhof, Dissertation Univ.München 1974
- 55) H. Nöth und M.J. Sprague, J. Organomet.Chem.23,323(1970)

- 56) W. Baumeister; Dissertation Univ. München 1971
- 57) H.H. Anderson, J.Amer.Chem.Soc.73,5802(1951); 75, 1576(1953)
- 58) H. Nöth und L. Meinel, Z.Anorg.Allgem.Chem.349,225 (1967)
- 59) H.G. Mardersteig, L. Meinel und H. Nöth, Z.Anorg,Allgem.Chem.368,254(1969)
- 60) R. Keat, J.Chem.Soc.(A)2732(1970); J.Chem.Soc.(A)1795 (1970)
- 61) H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, Chem.Ber.100,1000(1967)
- 62) M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Ann.618,43(1958)
- 63) O.J. Scherer und P. Klusmann, Z.Anorg.Allgem.Chem.370,171 (1969)
- 64) H. Nöth, D. Reiner und W. Storch, Chem.Ber.106,1508(1973)
- 65) J. Wokulat, Dissertation Univ. Marburg 1967
- 66) J. Irvine und R. Keat, J.Chem.Soc.Dalton 1972,17
- 67) O.J. Scherer und J. Wokulat, Z.Anorg.Allgem.Chem.361, 296(1968)
- 68) G. Mavel, in Progress in N.M.R. Spectroscopy, Herausg. J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, Pergamon Press London, New York 1966
- 69) G. Mavel und G. Martin, J.Chim.Phys.59,762(1962)
- 70) O.J. Scherer und G. Schieder, Angew.Chem.80,83(1968)
- 71) E.G. Finer und R.K. Harris, in Progress in N.M.R. Spectroscopy, Vol.1, S.61ff, Pergamon Press, London, New York
- 72) N.N. Greenwood und B.H. Robinson, J.Chem.Soc.(A)226(1968)
- 73) R.B. King, Inorg.Chem.2,936(1963)
- 74) W. Ehrl, Dissertation, Univ. München, 1973
- 75) R.F. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, Academic Press, New York 1965
- 76) E. N. Tsvetkov, D.J. Lobanov, M.M. Makhamathkanov und M.J. Kabachnik, Tetrahedron 25,5623(1969)
- 77) H. Nöth, Abstracts of papers, XVIIth IUPAC Congress, 1959 Vol.I, S.44
- 78) M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Chem.Ber.93,326(1960)
- 79) H.M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, J.Mol.Structure, im Druck
- 80) W. Wolfsberger, H. Pickel und H. Schmid baur, Z.Naturforsch.26b,979(1971)
- 81) A. Schmidpeter, H. Rossknecht und K. Schumann, Z.Naturforsch.25b,1182(1970)
- 82) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem.Ber.100,3353(1967)

- 83) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme Verlag 1973
- 84) Houben-Weyl, 12/1; 58, 63
- 85) H.E. Ulmer, L.C.D. Groenweyhe und L. Maier, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20, 82 (1961)
- 86) H. Nöth, *Chem. Ber.* 104, 558 (1971); R. Ullmann, Diplomarbeit, Univers. München, 1971
- 87) W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 105, 2883 (1972)
- 88) O.J. Scherer, *Angew. Chem.* 81, 871 (1969)
- 89) F.A. Bovey, "NMR Data Tables...", Wiley, New York 1967
- 90) H.A. Cowley und C. Damasco, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6815 (1971)
- 91) K.J. Parker, *J. Chem. Soc.* 960 (1965)
- 92) R.W. Rudolph und C.W. Schultz, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6821 (1971)
- 93) R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*
- 94) D. Nölle und H. Nöth, *Angew. Chem.* 83, 112 (1971)
- 95) D.P. Craig und E.A. Magnussen, *Disc. Faraday Soc.*, 26, 116 (1958)
- 96) K.M. Ghouse, R. Keat, H.H. Mills, T.S. Cameron, K.D. Howlett und C.K. Prout, *Phosphorus* 2, 47 (1972)
- 97) J. Goubeau und D. Köttgen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 360, 182 (1968)
- 98) D. Köttgen, H. Stoll, R. Panzer, A. Leutz und J. Goubeau, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 389, 269 (1972)
- 99) R.A. Nyquist, *Appl. Spectroscopy* 11, 161 (1957)
- 100) M.J. Kabachnik, et. al., *Tetrahedron* 9, 10 (1960)
- 101) M.J. Kabachnik, V.A. Gilvarov und E.M. Popov, *Bull. Acad. Sci. USSR* 1961, 945
- 102) A. Schmidpeter und H. Groeger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 345, 106 (1966); *Chem. Ber.* 100, 3052 (1967)
- 103) M.J. Kabachnik, *Phosphorus* 1, 117 (1971)
- 104) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 604 (1968)
- 105) P. Pistchimuka, *Zh. Russ. Khim. Obshch.* 44, 1406 (1912)
- 106) K.G. Hancock und J.D. Kramer, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 6464 (1973)
- 107) F. Kaplan, G. Singh und H. Zimmer, *J. Phys. Chem.* 67, 2509 (1963)
- 108) S. Sternhell, *Quart. Rev.* 23, 236 (1969)
- 109) R.C. Cookson, T.A. Crabb, J.J. Frankel und J. Hudec, *Tetrahedron Suppl.* No. 7.355
- 110) S. Sternhell, *Rev. Pure und Appl. Chem.* 14, 15 (1964)
- 111) M. Barfield und B. Chakrabarti, *Chem. Rev.* 69, 757 (1968)
- 112) J.B. Pawliczek und H. Günther *Tetrahedron* 26, 1755 (1970)

- 113) M. Karplus, J.Chem.Phys.33,1842(1960)
- 114) C.J. Jameson, J.Amer.Chem.Soc.91,6232(1969)
- 115) V.A. Shokol, G.A. Gdik und G.J. Derkach, Zh.Obschch. Kim.38,871(1968)
- 116) T.H. Sidall,III und C.A. Prohaska,J.Appl.Spectry 21, 9(1967)
- 117) S.L. Manatt, G.L. Juvinall und D.D.Elleman, J. Am.Chem. Soc. 85,2523(1963)
- 118) G.M. Whitesides, J.L. Beauchamps und J.D. Roberts, J.Am. Chem. Soc.85,2665(1963)
- 119) F.A. Cotton und R.A. Schunn, J.Am.Chem.Soc.85,2394 (1963)
- 120) W.G. Bentrude und E.R. Witt, J.Am.Chem.Soc.85,2523 (1963)
- 121) C. Benezra und G. Ourisson, Bull.Soc.Chim.France 1825(1963)
- 122) M.P. Simonnin, J.Organomet .Chem.5,155(1966)
- 123) R. Gutowsky und R. Holm, J.Chem.Phys.25,1228(1956)
- 124) P.I. Paetzold und H.J. Hansen, Z. Anorg.Allgem.Chem. 345,79(1966)
- 125) C.A. Brown, Inorg.Synth.5,58(1957)
- 126) S. Haskman und C.A. Brown, Inorg.Synth.5,56(1957)
- 127) H. Nöth und W. Storch, Synth.Inorg.Metal-Organ.Chem.1, 197(1971)
- 128) M.P. Brown, H.B. Silver, D.W. Hunt und A.E. Dann, J. Chem.Soc.(London)1962,4648. Tai-Tzer Wang, P.J. Busse und K. Niedenzu, Inorg.Chem.9,2150(1970)
- 129) F.A. Shchegaleva, E. M. Shashkova, V.G. Kieslev und B.M. Mikhailov, Bull. Acad.Sci.USSR.Div.Chem.Sci,50, 42(1964); Lieb.Ann.Chem.719,169(1968)
- 130) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.Organomet.Chem.11,400(1968)
- 131) W. Sundermeyer und W.Verbeck, C.A.68,P2989g(1967)
- 132) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1963, Band 12/1, S.274
- 133) s. Lit.zit. 132) Band 12/I, S.275
- 134) D. Reiner, Staatsexamensarbeit Univ.München,1972
- 135) s. Lit.zit. 132) Band 12/1, S.58,63
- 136) R.O. Sauer und R.H. Hasek, J.Amer.Chem.Soc.68,241(1964)
- 137) V. Mark, C.H. Dungan, M.M. Crut chfield und I.R. van Wazer in "Topics in Phosphorus Chemistry", Interscience Publ.,New York, London, Sidney 1967, Band 5,S.227 ff.

- 133) W. Gerrard, E.F. Mooney und R.G. Rees, J.Chem.Soc. (London) 1962, 2150 (1970)
- 139) O.J. Scherer und M. Schmidt, Angew.Chem. 76, 787 (1964)
- 140) J.B. Hendrickson, M.L. Maddox, J.J. Sims und H.D. Kaesz, Tetrahydron 20, 449 (1964)
- 141) L. Maier, J.Inorg,Nucl.Chem. 24, 1073 (1962)
- 142) F.G. Mann, B.P. Tong und V.P. Wystrach, J.Chem.Soc., 1963, 1155
- 143) J. Goubeau und H.W. Wittmeyer, Z.Anorg.Allg.Chem. 270, 16 (1952)
- 144) K. Zechel, Fortgeschrittenen-Praktikum Univ.München 1966
- 145) K. Ebeling, Dissertation, Univ.München 1968
- 146) L. Malatesta, Gazz.Chim.Ital. 77, 517 (1947)
- 147) H. Schick, Dissertation, Univ.München 1966
- 148) A. Michaelis, Annalen 326, 172 (1903)
- 149) T. Mizuma, Y. Minaki und S. Toyoshima, Chem.Abs. 55, 13, 403 (1961)
- 150) H. Nöth und W. Storch, Chem.Ber. 107, 1028 (1974)
- 151) A. Maier, Staatsexamensarbeit Univ. München, 1972
- 152) G. Muckle, Staatsexamensarbeit Univ. München, 1973
- 153) H. Nöth und B. Wrackmeyer, unveröffentlichte Untersuchungen, 1974
- 154) O. Blumenthal, "Von der Bank der Spötter, allerlei Glossen", Berlin 1884

Lebenslauf

Wolfgang Storch

geboren am 2. Februar 1941 in Detmold

Eltern: Hans Storch, Buchhändler und Hildegard Storch,
geb. Kelle

1962 - 1964 Wehrdienst

verheiratet seit Februar 1964 mit Almut Storch, geb. Neu-
häußer. Unser erster Sohn Wolf-Christian wurde im Juni
1964 und unser zweiter Sohn Kai-Florian im Januar 1968 ge-
boren,

seit Oktober 1969 mit der Verwaltung einer wiss.Assistenten-
stelle betraut.

Ausbildung

1947 - 1951 Volksschule in Detmold

1951 - 1962 Mathem.-Naturw. Gymnasium, Leopoldinum II, Detmold

1964 - 1969 Studium der Chemie an der Universität Marburg

Mai 1966 Diplom.Chemiker-Vorprüfung

Dez. 1968 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Febr. 1969- Anfertigung der Diplomarbeit im Institut für

Okt. 1969 Anorganische Chemie der Universität Marburg und

Jan. 1970- Anfertigung der Doktorarbeit im Institut für An-

Okt. 1973 organische Chemie der Universität München unter
Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth

